

Aus dem Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung
der Justus Liebig-Universität Gießen
Direktor: Professor Dr. E. Schönhals

Über die Aussagefähigkeit von Redoxpotentialmessungen
in Böden und Bodensuspensionen

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Landwirtschaftlichen Fakultät
der Justus Liebig-Universität Gießen

eingereicht von
Diplomlandwirt Dieter Hornemann
aus Lübeck

Gießen 1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545932_0023

Aus dem Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung
der Justus Liebig-Universität Gießen
Direktor: Professor Dr. E. Schönhals

**Über die Aussagefähigkeit von Redoxpotentialmessungen
in Böden und Bodensuspensionen**

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Landwirtschaftlichen Fakultät
der Justus Liebig-Universität Gießen

eingereicht von
Diplomlandwirt Dieter Hornemann
aus Lübeck

Gießen 1971



Dekan: Prof. Dr. R. Waßmuth
1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Schönhals
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Weber
Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 1971

I n h a l t

	Seite
1 EINLEITUNG	3
2 ALLGEMEINES ÜBER REDOXREAKTIONEN, REDOX-POTENTIALE UND IHRE BESTIMMUNG	4
3 DAS REDOXPOTENTIAL DES BODENS ALS RESULTIERENDE ZAHLREICHER EINZELFAKTOREN	5
3.1 Bodeneigene Faktoren der Potentialausbildung	5
3.1.1 Redoxsysteme des Bodens	5
3.1.2 Beschwerde	6
3.1.3 Art und Konzentration der Komplexbildner	6
3.1.4 Konzentration indifferenten Salze	7
3.1.5 Bodenreaktion	8
3.1.6 Temperatur des Meßmediums	11
3.1.7 Zusammensetzung und Stoffwechselleistung der Mikroorganismenflora	11
3.1.8 Wassergehalt und Lagerungsdichte	13
3.2 Methodisch bedingte Einflüsse auf den Mechanismus der Potentialausbildung und die Höhe des Potentials	16
3.2.1 Potentialdifferenz zwischen Meßelektrode und Meßgut	16
3.2.2 O ₂ -Beschichtung der Meßelektrode	16
3.2.3 Sédimentationseffekt und Boden:Wasser-Verhältnis	17
3.2.4 Änderung des O ₂ -Partialdruckes im Meßmedium	18
3.2.5 Zutritt von Fremdstoffen	19
3.2.6 Diffusionspotentiale	19
3.2.7 Änderung der Milieubedingungen für Mikroorganismen	21
3.2.8 Elektrodenvorbehandlung	21
3.2.9 Ablesezeitpunkt	25
4 BISHERIGE UND UNTER DER PRAMISSE VON ISO-LIERBARKEIT UND QUANTIFIZIERBARKEIT DER WICHTIGSTEN POTENTIALBILDENDEN FAKTOREN MÖGLICHE BODENKUNDLICHE ANWENDUNGSGBIETE DER REDOXPOTENTIALMESSUNG	29
4.1 Beschreibung der untersuchten Profile	29
4.2 Vergleichende Untersuchungen an Böden zur Erfassung von Gesetzmäßigkeiten im Luft-haushalt	36
4.2.1 Bodentypenvergleich	36
4.2.2 Jahreszeitlich bedingte Änderungen des Redoxpotentials	41
4.2.3 Beziehungen zwischen dem Redoxpotential und anderen mit dem Lufthaushalt des Bodens in Zusammenhang stehenden bodenphysikalischen Kennwerten	45

	Seite
4.3	Rückwirkungen menschlicher Eingriffe in Chemismus und Gefüge des Bodens auf die O ₂ -Versorgung 50
4.3.1	Auswirkungen von Meliorationsmaßnahmen 50
4.3.2	Rückwirkungen von Bodennutzung, Bearbeitung und Düngung 60
4.4	Bodengenetische Fragestellungen 61
4.4.1	Rezente und fossile Pseudovergleyung 61
4.4.2	Podsolierung 63
4.4.3	Reifung aufgelandeter Böden 65
5	UNTERSUCHUNGSMETHODEN UND ÜBERPRÜFUNG IHRER ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN 66
5.1	Messung im gewachsenen Boden 66
5.1.1	Methodenbeschreibung 66
5.1.2	Fehlerquellen 69
5.1.3	Anwendungsmöglichkeiten 73
5.2	Messung in der offenen Profilwand 73
5.2.1	Methodenbeschreibung 73
5.2.2	Fehlerquellen 75
5.2.3	Anwendungsmöglichkeiten 75
5.3	Messung in der Profilwand nach Verfüllen der Profilgrube 75
5.3.1	Methodenbeschreibung 75
5.3.2	Fehlerquellen 76
5.3.3	Anwendungsmöglichkeiten 77
5.4	Messung an mechanisch ungestörten Boden- proben 78
5.4.1	Methodenbeschreibung 78
5.4.2	Fehlerquellen 78
5.4.3	Anwendungsmöglichkeiten 80
5.5	Messung in Suspension 80
5.5.1	Methodenbeschreibung 80
5.5.2	Fehlerquellen 81
5.5.3	Anwendungsmöglichkeiten 83
6	ZUSAMMENFASSUNG 84
	Literaturverzeichnis 88

1 EINLEITUNG

Seit dem Jahre 1920 hat sich eine Vielzahl von Wissenschaftlern bemüht, mit Hilfe von Redoxpotentialmessungen Aufschluß über Fragen des Lufthaushaltes, der Genetik und der ökologischen Bewertung von Böden zu gewinnen. Die Ergebnisse sind nicht gerade ermutigend.

Während JUDEL (1954) bis zum Jahre 1950 eine unzureichende Leistungsfähigkeit der zur Potentialbestimmung verwendeten Voltmeter als wesentliche Ursache für die relativ geringe Effektivität der von ihm überprüften Arbeiten ansah, zeigte sich in den letzten Jahren, daß neben weiteren methodischen Fehlerquellen die polyfaktorielle Bedingtheit des Redoxpotentials das Haupthindernis für eine umfassende bodenkundliche Anwendung dieses Meßwertes darstellt.

Ziel der vorliegenden Dissertation ist eine kritische Überprüfung der Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Redoxpotentials und die Beantwortung der Frage nach der grundsätzlichen Eignung dieses Meßwertes zur Charakterisierung bestimmter Eigenschaften und Merkmale des Bodens.

Da im Hinblick auf die Zielsetzung ein großer Teil des bodenkundlichen Anwendungsgebietes der Redoxpotentialmessung bearbeitet werden mußte, sind, um eine ausreichende Übersichtlichkeit zu gewährleisten, die vom Verfasser durchgeführten Untersuchungen den aus der Literatur zitierten jeweils direkt zugeordnet.

2 ALLGEMEINES ÜBER REDOXREAKTIONEN, REDOX- POTENTIALE UND IHRE BESTIMMUNG

Ein Redoxsystem ist charakterisiert durch Art und Menge der Elektronen abgebenden und aufnehmenden Ionen bzw. Reaktionsgruppen sowie durch die Zahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen.

Je nachdem, ob in einem solchen System die oxydierte Stufe (Acceptor) oder die reduzierte Stufe (Donator) überwiegt, wird das Gesamtsystem die Tendenz zur Elektronenabgabe (oxydierende Wirkung) oder zur Elektronenaufnahme (reduzierende Wirkung) zeigen.

Die Tendenz zur Elektronenabgabe bzw. -aufnahme kann elektrometrisch bestimmt werden, indem man eine Metallelektrode (i.d. Regel Platin) als Meßelektrode und eine Elektrode mit konstantem Potential (meist Kalomel) in die zu untersuchende Lösung eintaucht. Die Oberfläche der Edelmetallelektrode belädt sich nach MICHAELIS (1933) bei Berührung mit einem Redoxsystem mit einer Schicht von Elektronen und Protonen. Der Überschuß dieser oder jener bedingt dann Vorzeichen und Dichte der Ladung und damit schließlich auch das Potential.

Durch Addition des Eigenpotentials der Bezugs elektrode zum Meßwert erhält man das sog. Redoxpotential (abgekürzt E_h), das einen charakteristischen Wert für das betreffende Redoxsystem darstellt. Die Höhe des E_h -Wertes läßt erkennen, welche Reaktionsrichtung bevorzugt ist. Über die Intensität einer möglichen Reaktion entscheidet jedoch die Konzentration der Reduktoren bzw. Oxydanten, die sog. "Beschwerung" oder "Redoxkapazität" des Systems, die einer kurzfristigen starken Änderung des Redoxpotentials entgegenwirkt (POETHKE 1941).

Wenn die quantitative Zusammensetzung eines Redoxsystems bekannt ist, läßt sich das Redoxpotential dieses Systems auch berechnen. Dies geschieht mit Hilfe der NERNST'schen

Formel:

$$E_h = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

E_o = Standard-EMK oder Normalpotential

R = Gaskonstante

T = Temperatur ($^{\circ}K$)

n = Zahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen

F = Faraday-Konstante

a_{Ox} = Aktivität der oxydierten Stufe

a_{Red} = Aktivität der reduzierten Stufe

3 DAS REDOXPOTENTIAL DES BODENS ALS RESULTIERENDE ZAHLREICHER EINZELFAKTOREN

Das Redoxpotential der Böden liegt den Beobachtungen verschiedener Autoren zufolge zwischen - 300 und + 800 mV. Dabei differiert die Höhe des Redoxpotentials oftmals nicht nur in Abhängigkeit von der Horizontfolge, sondern auch innerhalb der einzelnen Horizonte mehr oder weniger stark. Jahreszeitlich bedingte Potentialschwankungen kommen hinzu, so daß sich die Schlußfolgerung ergibt, daß das Redoxpotential des Bodens die Resultierende einer größeren Zahl qualitativ und quantitativ variierender Einzelfaktoren sein muß.

3.1 Bodeneigene Faktoren der Potentialausbildung

3.1.1 Redoxsysteme des Bodens

Das Redoxpotential des Bodens ist ein Mischpotential. Es setzt sich zusammen aus den Einzelpotentialen der in der Bodenlösung enthaltenen bzw. an organischen und anorganischen Kolloiden sorbierten Ionen und reaktiven Gruppen. Unter den Oxydanten sind vor allem O_2 und Fe^{3+} von Bedeutung. Als Reduktoren treten u.a. Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S und reaktive Gruppen

org. Substanzen auf (SCHLICHTING u. BLUME 1966).

Da von den an der Potentialausbildung beteiligten Redoxpaaren in der Regel die Konzentration und z. T. auch die Normalpotentiale unbekannt sind, ist die NERNST'sche Gleichung nicht anwendbar und meist nur eine qualitative Auswertung der Meßdaten möglich.

3.1.2 Beschwerung

Während die Beschwerung der einzelnen Redoxsysteme des Bodens infolge ihrer vielfach erheblich voneinander abweichenden Normalpotentiale die Höhe des Gesamtpotentials in mehr oder weniger starkem Maße mitbestimmt, ist die Redoxkapazität der Summe aller bodeneigenen Redoxsysteme für die Stabilität des Gesamtpotentials verantwortlich (CLARK 1928, MICHAELIS 1933). Bei einem gut beschwerten System erfolgt durch Zusatz eines Oxydations- oder Reduktionsmittels nur eine relativ geringe Potentialänderung. Bei geringer Beschwerung liegen die Verhältnisse umgekehrt (POETHKE 1941).

Nach eigenen Untersuchungen ist die Redoxkapazität in grund- oder stauwasserbeeinflussten Horizonten während der reduktiven Phase in der Regel gering. Dies gilt besonders dann, wenn freies Carbonat vorhanden ist. In CaCO_3 -haltigem Löß wurde auch bei guter Durchlüftung eine nur geringe Beschwerung beobachtet. Die Isolierung des quantitativen Einflusses der Redoxkapazität der einzelnen Redoxpaare auf Höhe und Stabilität des Gesamtpotentials ist nicht möglich.

3.1.3 Art und Konzentration der Komplexbildner

Quantitativ gleichfalls kaum erfaßbar ist die Änderung der Redoxeigenschaften einiger Redoxpaare und damit des Gesamtpotentials durch die Gegenwart der besonders im Oberboden und in B_h -Horizonten zahlreich vorhandenen Komplexbildner. Ihr Einfluß kann bei einzelnen Redoxpaaren ein erhebliches

Ausmaß annehmen, z.B. wenn der Komplexbildner mit einer der beiden Ionenarten des Redoxpaares stärker reagiert als mit der anderen.

So bildet z.B. Fe^{2+} mit Phenanthrolin einen stabileren Komplex als mit Fe^{3+} ; Fe^{2+} ist daher schwerer oxydierbar als das hydratisierte Fe^{2+} -Ion, und das Redoxpotential liegt mit 1140mV weit über dem Normalpotential des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Paares (FOERST 1961).

3.1.4 Konzentration indifferenter Salze

Wird in einer wässrigen Lösung, die die beiden verschieden geladenen Ionen eines Redoxpaares enthält, die Ionenstärke durch Zusatz indifferenter Salze modifiziert, so wirkt sich dies auf die Aktivitäten der beiden Angehörigen des Redoxpaares unterschiedlich aus, und das Potential des Redoxsystems erfährt eine mehr oder weniger starke Änderung (FOERST 1961). Tab. 1 zeigt die Ergebnisse entsprechender Untersuchungen von MICHAELIS (1933) am $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -System, wo die Potentialverschiebung aufgrund der hohen Ionenladungen der beiden Fe-Komplexe besonders stark ist.

Tab. 1. Redoxpotentiale im $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -System (je 1/300 Mol pro Liter) bei KCl-Zugabe; 25° C

KCl-Zusatz (Mol/l)	Realpotential (i.Volt)
0	+ 0,3998
0,05	0,4215
0,1	0,4300
0,5	0,4607
1,0	0,4785
2,0	0,4988

In welchem Maße sich die Konzentrationsunterschiede indifferenter Salze auf das Redoxpotential des Bodens auswirken, ist bisher nicht bekannt. Doch ist zumindest bei ackerbaulicher Bodennutzung, bedingt durch Düngung, Auswaschung und Entzug von Nährstoffen, mit gewissen Potentialverschiebungen zu rechnen.

3.1.5 Bodenreaktion

Die Potentiale von Redoxpaaren, an deren Reaktionen H-Ionen beteiligt sind, ändern sich mit dem pH-Wert. Während sich für einzelne Redoxpaare die pH-abhängige Potentialänderung berechnen läßt, ist man beim Gesamtpotential des Bodens auf das Experiment angewiesen.

In der Abb. 1 ist die Beziehung E_h/pH für einige bedeutende Redoxpaare des Bodens dargestellt.

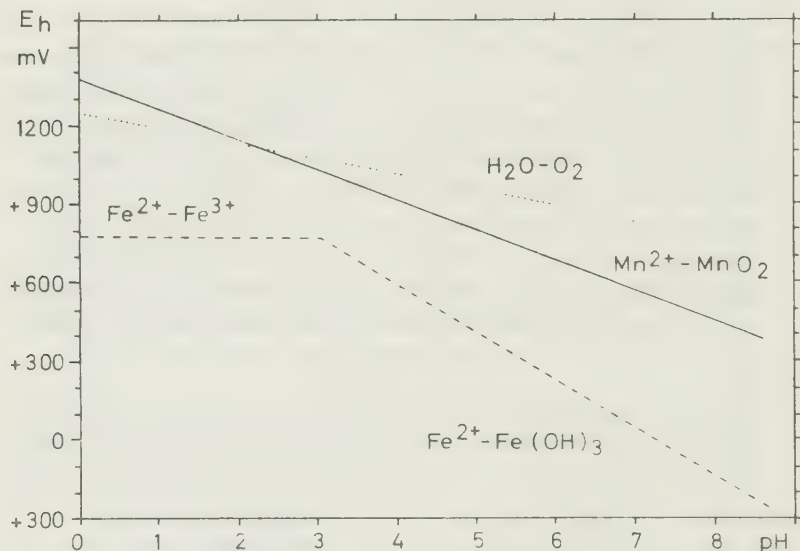


Abb. 1. Beziehung zwischen Redoxpotential und pH (nach SCHEFFER u. SCHACHTSCHABEL, v. Verf. mod.)
Aktivität der gelösten Reaktionspartner: 10^{-5} Mol/l, für O_2 1 Atm.

Aus der Abbildung ersieht man, daß das Redoxpotential mit steigendem pH-Wert sinkt. Da jedes Redoxpaar eine spezifische Regression seines Redoxpotentials auf das pH aufweist, kann die pH-abhängige Änderung des Gesamtpotentials des Bodens je nach Zusammensetzung der Bodenlösung und Beladung der Sorptionskomplexe sehr verschieden sein.

Überdies erfährt die Regression E_h/pH eine Modifikation durch verschiedene Komplexbildner, die ihrerseits hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit in hohem Maße pH-abhängig sind (Abb. 2).

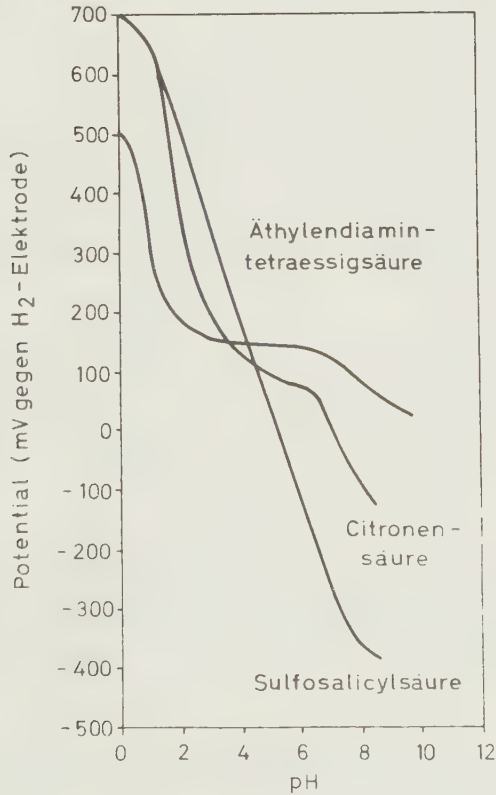


Abb. 2. Fe^{2+}/Fe^{3+} - Potentiale in Gegenwart von Komplexbildnern
(n. BOCK u. HERRMANN 1953)

Jahreszeitliche Schwankungen durch Änderungen im Konzentrationsverhältnis der Redoxsysteme und im Wassergehalt des Bodens kommen hinzu.

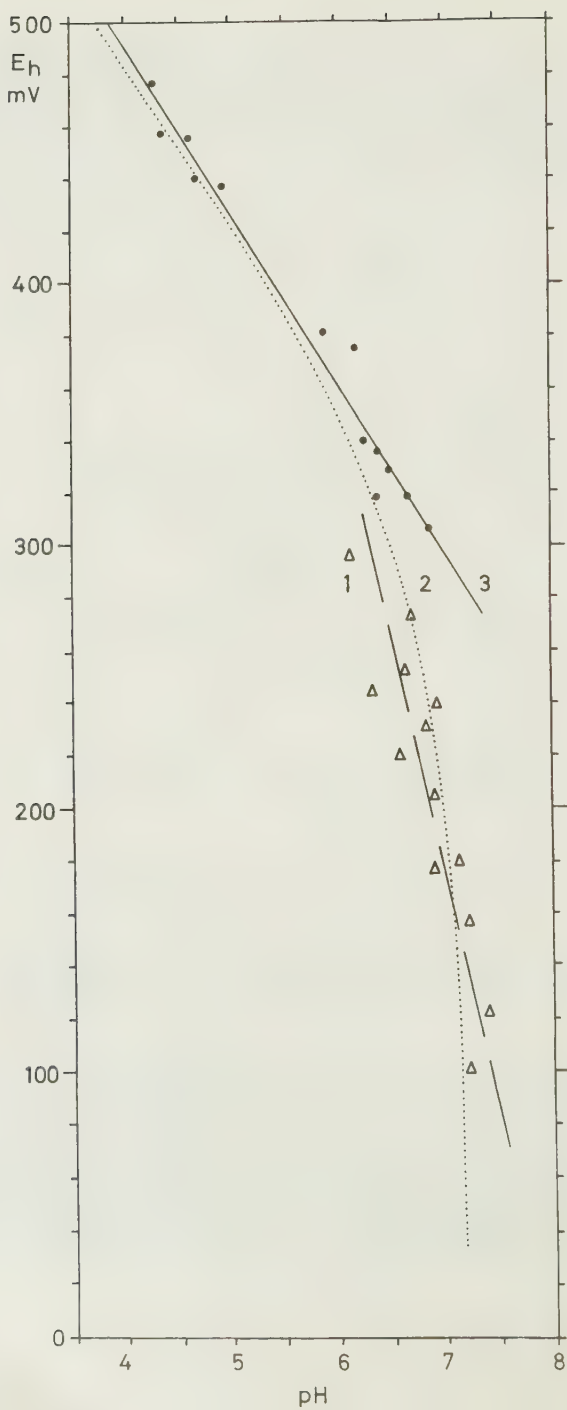


Abb. 3. Regression E_h/pH für das gesamte Profil (2) und für zwei Horizonte (1 und 3) einer Parabraunerde

Die Ermittlung der pH-abhängigen Änderung des Gesamtpotentials ist notwendig, da die gemessenen E_h -Werte verschiedener Böden und Bodenhorizonte nur nach Umrechnung auf einen gemeinsamen pH-Wert vergleichbar sind.

Während CLARK (1928) für alle Böden eine mittlere Potentialänderung von 58 mV/pH zugrunde legte, liegt die Regression E_h /pH nach Angaben von VOLK (1939) zwischen -58 und -108.

Eigene Untersuchungen ergaben für die Steigung der Regressionsgeraden Werte von -55 bis -180 mV/pH (Abb. 3). Weiterhin wurde deutlich, daß es wenig sinnvoll ist, die Potentialänderung/pH eines Bodens oder Bodentyps mit nur einem Wert beschreiben zu wollen, da zwischen den einzelnen Horizonten hinsichtlich der Steigung der Regressionsgeraden erhebliche Unterschiede auftreten können (Abb. 4).

Zur Ermittlung der in den Abb. 3 u. 4 dargestellten Regressionen wurde an der offenen Profilwand mehrerer Bodentypen eine Vielzahl von Redoxmessungen durchgeführt und nach Entfernen der Platinelektroden an den gleichen Meßpunkten mit Einstich-Glaselektroden das pH bestimmt.

3.1.6 Temperatur des Meßmediums

Wie sich aus der NERNST'schen Gleichung ableiten läßt, ändert sich das Redoxpotential auch in Abhängigkeit von der Temperatur. Nach MICHAELIS (1933) beträgt der Temperatureffekt ca. +1 mV/°C Temperaturanstieg.

3.1.7 Zusammensetzung und Stoffwechselleistung der Mikroorganismenflora

Mit abnehmender O_2 -Spannung im Boden sinkt das Redoxpotential u. U. wesentlich stärker ab, als der Verringerung des O_2 -Gehaltes in der Bodenlösung entspricht. Die Ursache ist im wesentlichen darin zu suchen, daß einige der bodeneigenen Mikroorganismenarten dann statt O_2 andere Stoffe als Wasserstoffacceptoren ihrer respiratorischen Stoffwechselleistungen

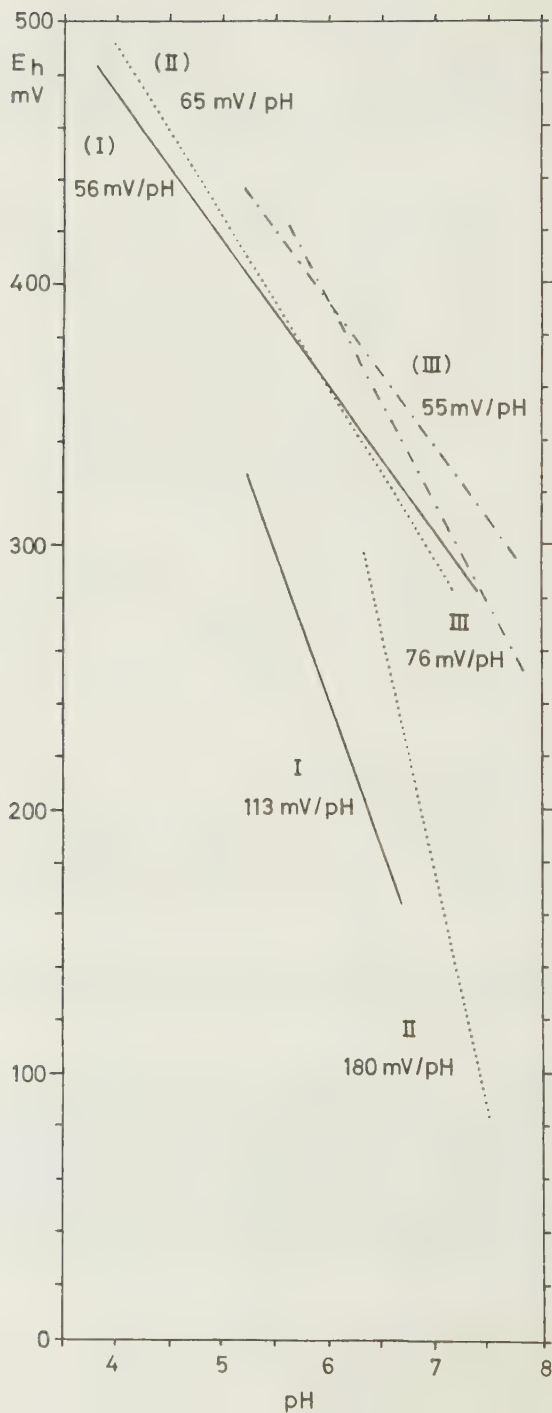


Abb. 4. Regression E_h /pH, ermittelt an 3 Parabraunerdeprofilen; I - III = Oberboden
(I) - (III) = Unterbodenmaterial

benutzen und nach SCHEFFER u. SCHACHTSCHABEL (1966) zunächst NO_3^- und Mn-oxide, bei weiterer Verringerung des O_2 -Partialdruckes auch Fe-oxide und schließlich SO_4^{2-} unter Bildung von H_2S , FeS und FeS_2 reduzieren.

Die qualitative und besonders die quantitative Zusammensetzung der Mikroorganismenflora sowie auch ihre Stoffwechselleistung sind in Abhängigkeit von O_2 -Angebot, Bodentemperatur, pH-Wert, Wassergehalt des Bodens, Menge und Beschaffenheit der verfügbaren organischen Substanz und dem Kristallisationsgrad der Mn- und Fe-oxide sehr unterschiedlich. So hat OTTOW (1969) bei seinen mikrobiologischen Untersuchungen an unterschiedlich pseudovergleyten Böden u.a. festgestellt, daß sich die Population der eisenreduzierenden Bakterien mit zunehmender Bodentiefe von ca. einer Million/g trockenen Oberbodens auf rund zehn- bis hunderttausend in den von Staunässe beeinflussten Zonen verringert und die eisenreduzierende Kapazität der Population im neutralen und alkalischen Bereich größer ist als im sauren und mit zunehmendem Kristallisationsgrad der Eisenoxide abnimmt.

Da es sich bei dem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Paar um eines der wichtigsten potentialbildenden Redoxsysteme des Bodens handelt und die Reduktion des Eisens im wesentlichen von Mikroorganismen durchgeführt wird, kommt diesen unter den verschiedenen potentialbeeinflussenden Faktoren eine besondere Bedeutung zu.

3.1.8 Wassergehalt und Lagerungsdichte

Aus Redoxpotentialmessungen, die JUDEL (1954) in Suspensionen mit unterschiedlichem Boden:Wasser Verhältnis durchführte, geht hervor, daß das Redoxpotential der Suspensionen mit zunehmendem Bodenanteil deutlich ansteigt.

Daraus folgt für das Redoxpotential des gewachsenen Bodens, daß die Redoxmessung bei konstanter O_2 -Spannung mit zunehmender Lagerungsdichte bzw. abnehmendem Wassergehalt des Bodens steigende Potentiale ergeben muß, da das Potential der Meßelektrode in beiden Fällen in zunehmendem Maße von den an den Sorptionskomplexen sorbierten Oxydanten und Reduktoren

bestimmt wird. Die Abb. 5 vermittelt einen Eindruck von der Größenordnung des Einflusses der Lagerungsdichte unter den extremen Bedingungen eines Modellversuchs mit unterschiedlich stark verdichtetem Lößmaterial. 1) Der Löß wurde bei dem genannten Versuch in naturfeuchtem Zustand in Lagen unterschiedlicher Dichte in ein PVC-Rohr von 80 cm Höhe und 23 cm $\varnothing$ eingebracht. Die Messung erfolgte mit an Stahlsonden befestigten Platin-Iridium-Elektroden, die in Serien á 5 Stück in die Bodensäule eingeschlagen wurden. Die angegebenen E_h -Werte beziehen sich auf eine Meßzeit von 30 Min. bei vorausgegangener Polarisierung mit einer Spannung von -0,8 Volt.

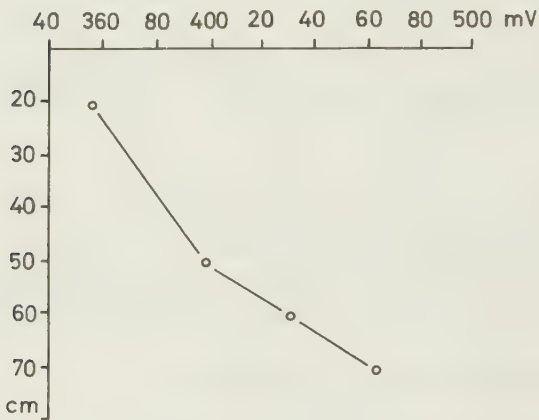


Abb. 5. Redoxpotential bei zunehmender Lagerungsdichte des Bodenmaterials

Der relativ starke Potentialanstieg in obiger Abbildung ist vermutlich nicht nur auf eine Verschiebung des Boden-Wasserhältnisses an der Elektrode, sondern auch auf eine mit zunehmender Lagerungsdichte einhergehende Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Bodens zurückzuführen.

1) Näheres zur Methodik s. Kapitel 5.1.1

Im gewachsenen Boden ist der direkte Einfluß von Wassergehalt und Lagerungsdichte auf das Elektrodenpotential nicht ohne weiteres quantifizierbar, da zunehmende Lagerungsdichte in der Regel mit abnehmender O_2 -Spannung einhergeht, während sinkender Wassergehalt mit zunehmender O_2 -Spannung gekoppelt ist. Überdies kommt es bei Wasserspannungen $pF\ 4,2$ vor allem bei kolloidarmen Böden trotz abnehmenden Wassergehaltes infolge mangelnden Kontaktes der Elektrode mit dem Meßmedium in der Regel zu einem Absinken des Redoxpotentials, wie es in Abb. 6 an zwei Stechzylinderproben dargestellt ist.

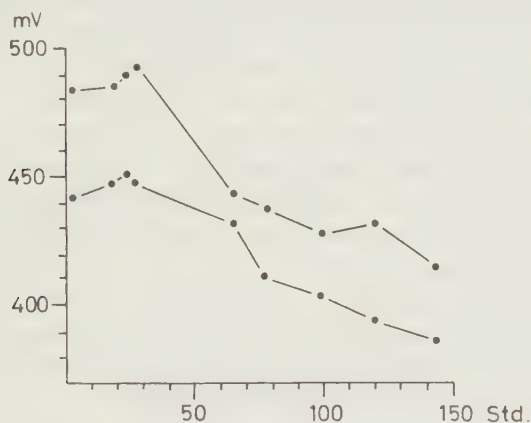


Abb. 6. E_h -Werte von 2 Sandproben bei zunehmender Verringerung des Kontaktes zwischen Elektrode und Meßgut infolge abnehmenden Wassergehaltes

Bei den Bodenproben handelte es sich um sandiges Material aus dem G_{ro} -Horizont eines Gleys. Dem Sand wurde soviel dest. Wasser zugesetzt, daß zu Beginn der Redoxmessung ein ausreichender Kontakt der Platinelektroden mit dem Meßmedium gewährleistet war. In den ersten 24 Stunden stieg das Redoxpotential der Bodenproben an, was wahrscheinlich auf einen zunehmenden potentialbildenden Einfluß der an der festen Phase des Meßmediums sorbierten Redoxsysteme zurückzuführen ist. Mit zunehmender Austrocknung des Bodens trat dann der bereits erwähnte Spannungsabfall ein, der durch eine starke Herabsetzung der elektrischen Leitfähigkeit des Meßgutes verursacht war.

3.2 Methodisch bedingte Einflüsse auf den Mechanismus der Potentialausbildung und die Höhe des Potentials

3.2.1 Potentialdifferenz zwischen Meßelektrode und Meßgut

Bringt man eine Platinelektrode in ein Medium, das ein oder mehrere Redoxsysteme enthält, so besitzen Elektrode und zu untersuchendes System zunächst verschiedene Potentiale. Das Potential der Meßelektrode wird sich jedoch dem des Redoxsystems so lange nähern, bis beide übereinstimmen. Liegt das Anfangspotential der Platinelektrode z.B. höher als das des zu untersuchenden Systems, so gibt letzteres Elektronen an die Elektrode ab und wird dadurch oxydiert, während das Elektrodenpotential sinkt. Ob sich die Oxydation des Redoxsystems auch in einer meßbaren Potentialänderung des Systems äußert, ist von seiner Beschwerung und der Höhe der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Redoxsystem abhängig. Wird z.B. in ein wenig beschwertes System mit niedrigem Potential eine stark oxydierte Elektrode eingebracht, reagiert das Redoxsystem auf jeden Elektronenentzug mit einer Potentialänderung, so daß der sich schließlich einstellende Meßwert zwischen den Anfangspotentialen des Redoxsystems und der Meßelektrode liegen muß (JUDEL 1954).

Vorstehend abgehandelte Gesetzmäßigkeiten bedingen im Hinblick auf die Redoxpotentialmessung in Böden und Bodensuspensionen, die sich in der Regel nur durch eine mittlere bis geringe Beschwerung auszeichnen, eine nur langsame Ausbildung z.T. instabiler und mit einem mehr oder weniger großen Fehler behafteter Meßwerte, da die Parallelen relativ stark streuen.

3.2.2 O₂-Beschichtung der Meßelektrode

Befindet sich die Platinelektrode vor der Messung in einem Medium, das Sauerstoff enthält, so ist sie, dem Partialdruck des Sauerstoffs entsprechend, mit dem Gas beschichtet. Bringt man eine solche Elektrode in ein Medium mit einem geringeren

O_2 -Partialdruck, kommt es zur Diffusion des an der Elektrode sorbierten Sauerstoffs in das Meßmedium. Dieser von WARTENBERG (1935) und JUDEL (1954) beschriebene Vorgang, der erst dann beendet ist, wenn sich der Partialdruck der Meßlösung mit der an der Elektrodenoberfläche adsorbierten O_2 -Menge ins Gleichgewicht gesetzt hat, löst in wenig beschwerten Systemen eine Potentialdrift aus, die sich über Stunden hinziehen kann und die Reproduzierbarkeit der Meßwerte mehr oder weniger einschränkt.

Ist das Anfangspotential der Platinelektrode niedriger als das der Meßlösung, ergibt sich bei wenig beschwerten Systemen der in Abb. 7 dargestellte Potentialverlauf.

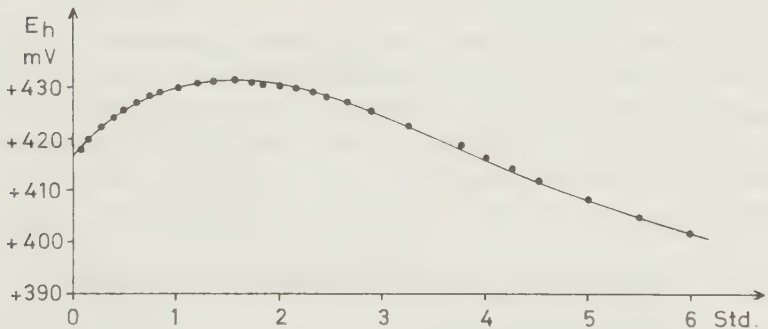


Abb. 7. Potentialverlauf in einem wenig beschwerten System bei Zutritt von O_2 und niedrigem Anfangspotential der Elektrode (n.² JUDEL)

Ist das Anfangspotential der Platinelektrode höher als das der Meßlösung, unterbleibt der in Abb. 7 zu beobachtende Potentialanstieg zu Beginn der Messung.

3.2.3 Sedimentationseffekt und Boden: Wasser - Verhältnis

Nach Untersuchungen von JUDEL an Schwarzerden verändert sich das Redoxpotential von Bodensuspensionen in Abhängigkeit von der Zeitspanne zwischen Aufschwemmen und Beginn der Messung (Tab. 2).

Tab. 2. Darstellung des Sedimentationseffektes (n.JUDEL)

	Sedimentationszeit	E_h	pH
1. Aufschwemmung	15 Minuten	+ 210 mV	8,0
2. Aufschwemmung	3 Minuten	+ 290 mV	7,9
3. Aufschwemmung	3 Minuten	+ 290 mV	7,9
4. Aufschwemmung	15 Minuten	+ 205 mV	8,0

Zentrifugiert man die Aufschwemmung, so zeigt sich eine noch stärkere Potentialerniedrigung als in der Tab. angegeben. Bei kontinuierlicher Messung wird die Sedimentation als Drift-Faktor wirksam.

Der Sedimentationseffekt, der auch bei elektrometrischen pH-Messungen beobachtet wird, tritt auf, weil sich auch sorbierte Reduktoren und Oxydanten an den Redoxvorgängen beteiligen. Auf der gleichen Grundlage findet der bereits unter 3.1.8 beschriebene Einfluß des Boden: Wasser-Verhältnisses auf die Höhe des Redoxpotentials seine Deutung.

3.2.4 Änderung des O_2 -Partialdruckes im Meßmedium

O_2 wirkt sowohl indirekt (durch Oxydation reduzierter Substanzen) als auch direkt auf die Höhe des Redoxpotentials von Böden und Bodensuspensionen ein.

Nach COURSIER (1952) ist für das Redoxpaar Fe^{3+}/Fe^{2+} eine Mindestkonzentration von 10^{-5} Mol für jede der beiden Ionenarten erforderlich, um den Einfluß des O_2/H_2O -Paares auf das Redoxpotential des Eisensystems auszuschließen. Da selbst in gewachsenen Böden unter Einbeziehung der Beschwerung der übrigen bodeneigenen Redoxsysteme offensichtlich keine den direkten Einfluß der Sauerstoffs ausschaltende Redoxkapazität zustande kommt, hat jede Änderung des O_2 -Partialdruckes im Meßmedium eine entsprechende Verschiebung des E_h -Wertes zur Folge.

Da die durch Änderung des O_2 -Partialdruckes in der Zeit von der Probenahme bis zur Ablesung des Meßwertes auftretenden Potentialverschiebungen beträchtlich sein können, arbeitet man bei Messungen im Labor häufig unter einer Atmosphäre aus gereinigtem Stickstoff. Diese unter Ausschluß von O_2 durchgeführten Redoxmessungen liefern dann zwar niedrigere, aber untereinander vergleichbare und besser reproduzierbare Potentiale (JUDEL 1954).

3.2.5 Zutritt von Fremdstoffen

Gelangen fremde potentialbildende Stoffe vor oder während der Messung in das zu untersuchende Redoxsystem, so kann es je nach Beschwerung und Art der Fremdstoffe und der Stabilität des Redoxsystems zu einer mehr oder weniger großen Potentialverschiebung kommen. Auch eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration des Meßmediums durch Zusatz indifferenten Salze bedingt eine gewisse Modifikation des E_h -Wertes (s. 3.1.4).

Beim Messen in Bodensuspensionen kann aus der Salzbrücke der Bezugselektrode in die Meßlösung diffundierendes KCL Austauschvorgänge an den Sorptionskomplexen des Bodens auslösen und über ausgetauschte Ionen direkt oder indirekt (durch pH-Änderung) den E_h -Wert verschieben (JUDEL). Bei der Verwendung feinporiger Diaphragmen und nur kurzen Meßzeiten lag der Fehler in eigenen Versuchen bei etwa 2 - 8 mV.

3.2.6 Diffusionspotentiale

Diffusionspotentiale werden in erster Linie durch die leicht beweglichen H^+ - und OH^- -Ionen verursacht. Meßfehler ergeben sich daher vor allem bei Redoxpotentialbestimmungen in stärker sauren oder alkalischen Medien. Hier ist mit Potentialabweichungen von ca. 10 - 20 mV gegen gesättigte KCL-Lösung zu rechnen, während bei schwach sauren oder schwach alkalischen Meßlösungen nur ein Diffusionspotential von 1 - 5 mV auftritt (FOERST 1961).

Tab. 3. Veränderung der Redoxwerte wassergesättigter Unterbodenmaterial-Proben einer pseudovergleyten Parabraunerde bei abnehmender O_2 -Spannung und unterschiedlicher biolog. Aktivität der Proben (Regression $E_h/pH = -56 \text{ mV}$)

Zeit in Std.	$E_h-4,3$	$E_h-4,6$	$E_h-4,5$	
	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
0	718	676	707	682
1	728	690	717	696
2	734	697	723	703
3	735	702	724	708
4	737	703	726	709
5	739	704	728	710
6	740	704	729	710
7	740	702	729	708
8	740	700	729	706
9	740	698	729	704
10	740	694	729	700
11	740	692	729	698
12	740	688	729	694
13	740	682	729	688
14	739	677	728	683
15	739	672	728	678
16	738	667	727	673
17	738	663	727	669
18	738	659	727	665
19	737	655	726	661
20	736	651	725	657
21	735	648	724	654
22	735	645	724	651
23	735	641	724	647
24	735	638	724	644
25	735	636	724	642
26	735	633	724	639
27	734	631	723	637
28	734	629	723	635
29	733	627	722	633
30	733	625	722	631
31	732	623	721	629
32	732	621	721	627

46	726	600	715	606
47	726	598	715	604
48	725	596	714	602
49	725	594	714	600
50	724	592	713	598
51	723	591	712	597
52	722	589	711	595
54	720	585	709	591

3.2.7 Änderung der Milieubedingungen für Mikroorganismen

Jede Modifikation der O_2 -Spannung und des Wassergehaltes, der Temperatur und des pH-Wertes, der Pflanzennährstoffkonzentration und des Humusgehaltes bedeutet eine Veränderung der Milieubedingungen der im Meßmedium befindlichen Mikroorganismen. Die daraus resultierenden Änderungen in der quantitativen und qualitativen Zusammensetzung der Flora und der Stoffwechselleistung insbesondere bei fakultativ anaeroben Mikroorganismen kann bei langfristigen Untersuchungen erhebliche Potentialverschiebungen zur Folge haben. Diese durch Mikroorganismen bedingte Potentialdrift kommt oft erst nach Tagen oder Wochen zum Stillstand (Tab. 3 u. Abb. 8).

Durch Zusatz von bakteriziden Stoffen läßt sich zwar die durch Mikroorganismen bedingte Drift unterdrücken, doch wird das Redoxpotential des zu untersuchenden Mediums in der Regel durch diese Stoffe unzulässig verändert.

3.2.8 Elektrodenvorbehandlung

Mit Hilfe einer Elektrodenvorbehandlung soll die Platinelektrode von allen potentialbildenden Stoffen, die das Meßergebnis des zu untersuchenden Mediums negativ beeinflussen können, gereinigt und auf ein reproduzierbares Ausgangspotential gebracht werden. Bei geringer Beschwerung des Redoxsystems läßt sich über eine geeignete Elektrodenvorbehandlung auch die für die Potentialausbildung erforderliche Zeit verkürzen und die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Potentiale verbessern.

Aus der Vielzahl der in der Literatur aufgeführten chemischen Methoden zur Elektrodenvorbehandlung sei zunächst die von JUDEL (1954) als besonders geeignet bezeichnete Kombination der Verfahren von GELLER (1940) und KORDATZKI (1953) zitiert: "Die Platinelektroden werden mit konzen-

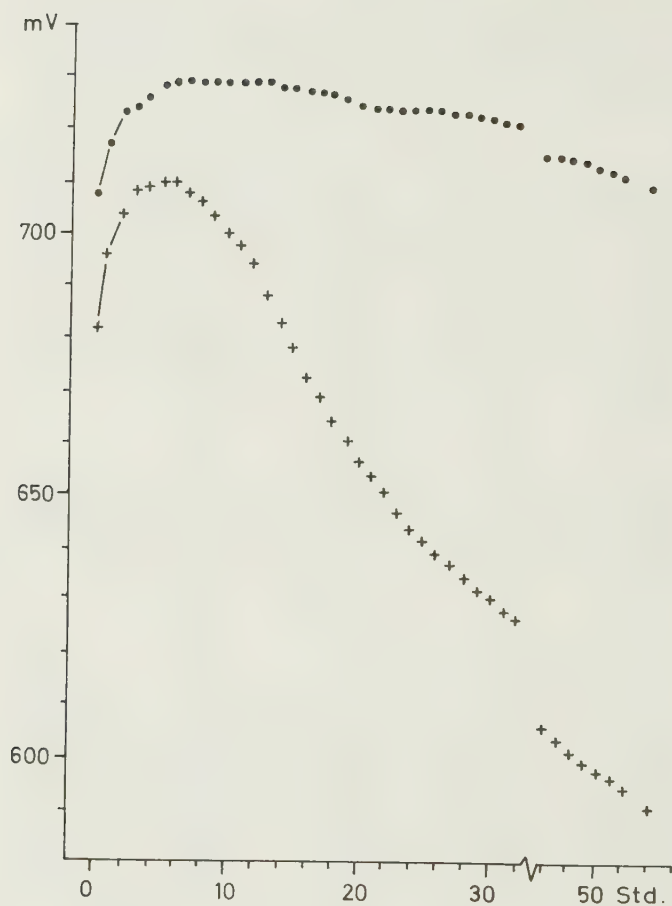


Abb. 8. Potentialverlauf in wassergesättigtem Unterbodenmaterial (Stechzylinderproben) einer pseudovergleyten Parabraunerde bei Verringerung der O_2 -Spannung und unterschiedlicher biologischer Aktivität der Proben

trierter Salpetersäure gereinigt, mit fließendem Wasser abgespült und eine Stunde in destilliertem Wasser gewässert. Vor der Messung werden sie mindestens eine Stunde in einen Teil der zu untersuchenden Suspension gestellt." Die Brauchbarkeit dieses Vorbehandlungsverfahrens wurde in eigenen Versuchen bestätigt.

Bei Redoxpotentialmessungen in situ ist eine Vorbehandlung der Elektroden mit dem zu untersuchenden Bodenmaterial in der Regel nicht möglich. In solchen Fällen hat sich in eigenen Versuchen ein kurzfristiges Eintauchen der gereinigten und gewässerten Elektroden in ein gut beschwertes Redoxsystem mit einem dem Durchschnittspotential der Böden etwa entsprechenden E_h -Wert¹⁾ und anschließendes Abspülen mit destilliertem Wasser bewährt.

Eine weitere Möglichkeit, die Meßelektrode auf ein reproduzierbares Ausgangspotential zu bringen, müßte nach den Aussagen von FOERST (1961) und BLUME (1968) mit der Polarisierung der Meßelektrode mit einer Spannung von -2 bzw. -0,8 V gegeben sein. Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die Ergebnisse eigener Untersuchungen über den Polarisierungseffekt bei kurzfristigem Anlegen einer Spannung von -0,8 V.

Erfolgt die Polarisierung der Platinelektrode und Messung vor Erreichen des Grenzpentials (Abb. 9)²⁾, so kamen bei periodischer Wiederholung der Messung keine reproduzierbaren Ergebnisse zustande. Vielmehr stieg das Elektrodenpotential von Messung zu Messung an. Die Geschwindigkeit der nach der jeweiligen Polarisierung erfolgenden Potentialausbildung nahm also mit der Dauer des Verbleibs der Elektrode im Meßmedium zu, wie dies auch ohne Polarisierung

1) 0,1 m Mohrsches Salz in 1 l 0,1 n HCl = 570 mV

2) Näheres zur Methodik s. Kapitel 5.5.1

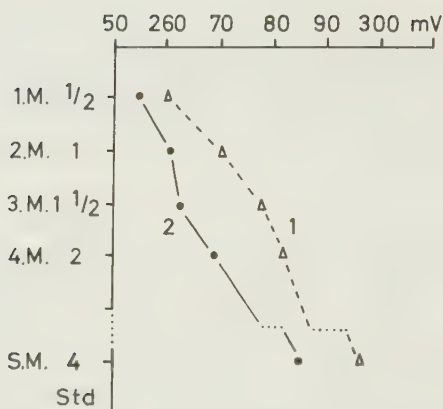


Abb. 9. Potentialverlauf ohne u. mit 5-sek. Polarisierung 1/2 Std. vor jeder Messung; Versuchsbeginn vor Erreichen des Grenzpotentials; 1 = nicht polarisierte Elektrodenreihe, 2 = polarisierte Elektrodenreihe

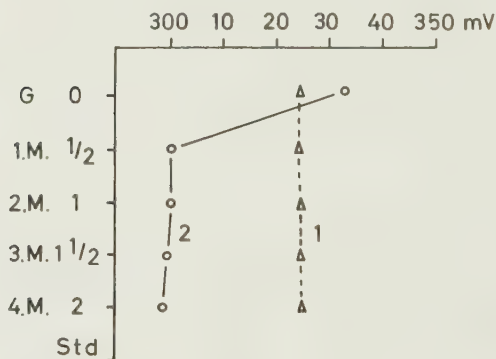


Abb. 10. Potentialverlauf ohne u. mit 5 sek. Polarisierung 1/2 Std. vor jeder Messung; Versuchsbeginn nach Erreichen des Grenzpotentials (G); 1 = nicht polarisierte Elektrodenreihe, 2 = polarisierte Elektrodenreihe

geschehen wäre. Wurde dagegen die Einstellung des Grenzpotentials abgewartet (Abb. 10), so führte eine in be-

stimmten Zeitintervallen durchgeführte Polarisierung zu reproduzierbaren Meßdaten.

3.2.9 Ablesezeitpunkt

Hinsichtlich des Zeitpunktes der Meßwert-Ablesung nach dem Einbringen der Elektrode in das Meßmedium werden in der Literatur sehr unterschiedliche Ansichten vertreten.

Während HANKUS (1965) nur das Anfangspotential bewertet, arbeiten MAYER und PARRAKOVA (1964) und MÖLLER (1968) mit der sich bei wenig beschwerten Systemen nach einiger Zeit einstellenden kurzfristigen Potentialkonstanz, die nach JUDEL nur kurzfristig und nicht reproduzierbar ist und daher seiner Meinung nach nicht als charakteristischer Meßwert für das untersuchte Medium gelten kann.

WILLIS (1932), BROWN (1934) und JUDEL (1954) führten die Redoxmessungen unter N_2 -Atmosphäre aus und erzielten auf diese Weise eine relativ kurzfristige Einstellung eines gut reproduzierbaren und nicht nur vorübergehend konstanten Meßwertes, des sog. "Grenzpentials". Letztere Ergebnisse fanden in eigenen Untersuchungen eine Bestätigung.

JUDEL'S Aussagen über den Potentialverlauf und die Reproduzierbarkeit der Potentiale bei Messungen in Gegenwart von Sauerstoff wurden in eigenen Untersuchungen unter Feldbedingungen überprüft. Dabei stellte sich heraus, daß bei normal beschwerten Böden und Bodenhorizonten in der Regel bereits nach 30 Min. eine Potentialkonstanz erreicht wurde und daß eine Verdoppelung des Meßzeitraumes auch bei weniger guter Beschwerung für die verschiedenen Bodenhorizonte und Bodentypen nur noch relativ geringe Verschiebungen der Wertrelationen ergab (Abb. 11 - 13).

Bei Böden und Bodenhorizonten mit sehr geringer Beschwerung wird die beschriebene Potentialkonstanz u.U. erst nach Stunden mit ausreichender Annäherung erreicht.

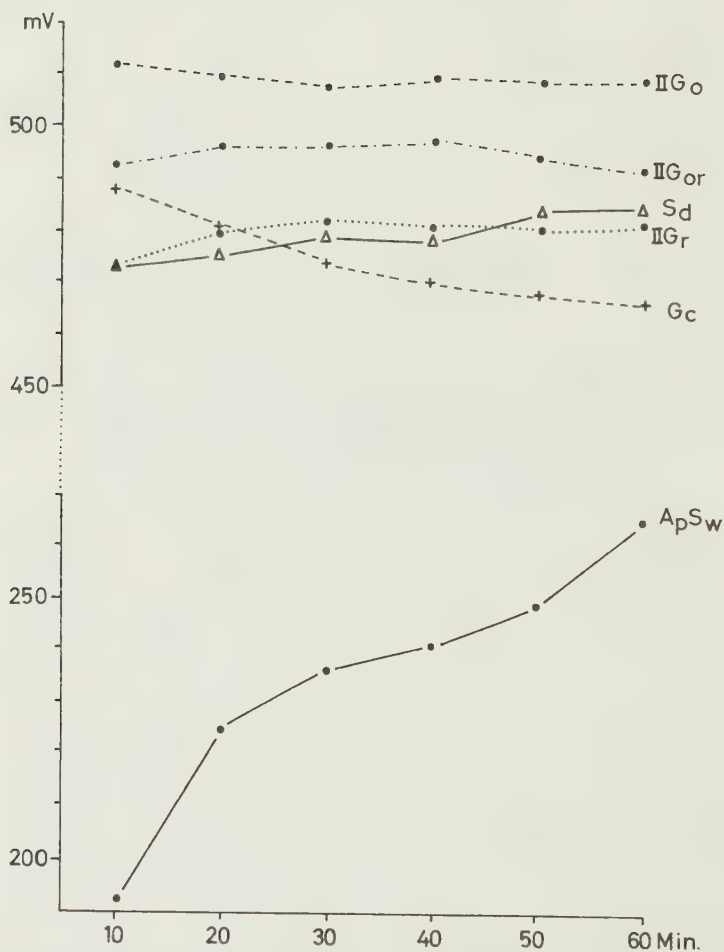


Abb. 11. Potentialausbildung (E_p -Werte) in den Horizonten eines Gley-Pseudogleys während der Staunässephase. Die starke Drift im A_{S_w} -Horizont resultiert aus einer sehr geringen p_w -Beschwerung, die wahrscheinlich auf das sehr enge Boden:Wasser-Verhältnis in diesem Horizont zurückzuführen ist.

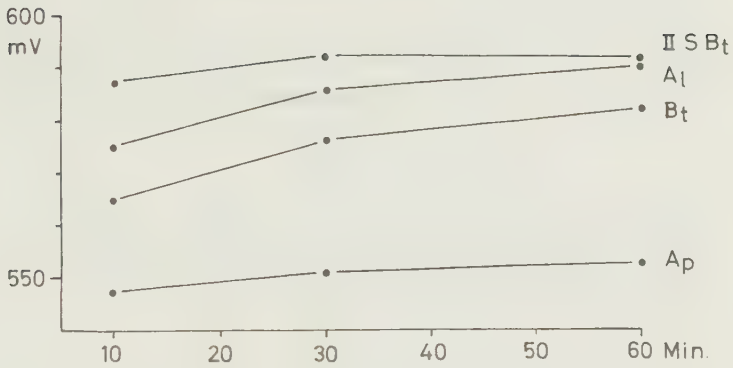


Abb. 12. Potentialausbildung (E_h -Werte) in den Horizonten einer Parabraunerde aus Löß

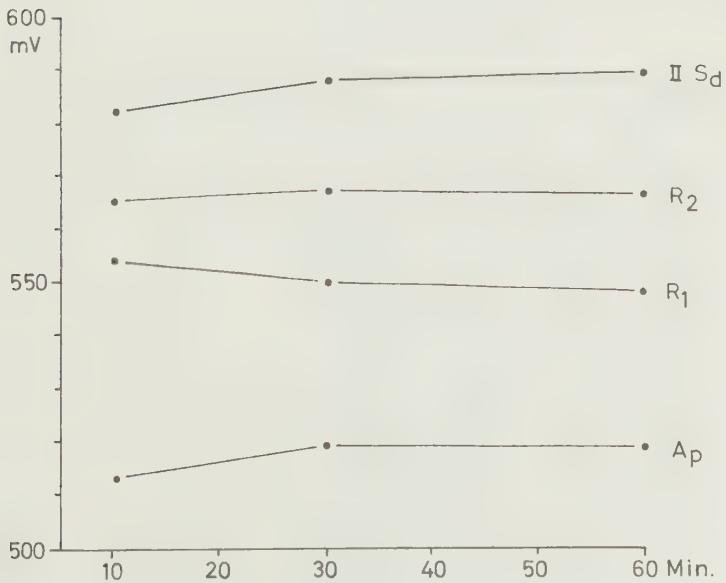


Abb. 13. Potentialausbildung (E_h -Werte) in den Horizonten eines Rigosols

Tab. 4 Streuung der E_h -Werte bei verschiedenen relativ homogenen Bodenhorizonten mehrerer gut durchlüfteter Bodentypen

Hori- zont- bez.	E_h -Werte der Horizontparallelen											Mit- tel- wert	Streu- ung
Parabraunerde aus Löß													
A_p	573	577	569	574	556	564	581	567	548	583	569		11,0
A_1	621	611	622	619	607	616	625	617	630	613	618		6,8
B_{t1}	634	633	634	635	622	629	635	634	640	632	632		4,7
B_{t2}	617	630	615	621	621	613	610	628	635	622	621		7,9

Parabraunerde aus Löß													
A_p	552	557	547	557	567	550	521	546	559	552	551		12,2
A_1	565	581	591	595	591	580	580	589	594	595	586		9,6
B_t	565	559	583	570	580	592	576	571	578	587	576		10,1
$IISB_t$	598	584	606	608	586	595	609	608	596	595	599		9,1

Pararendzine aus Löß													
A_p	574	569	558	545	575	547	559	563	566	566	562		10,2
C	568	571	561	579	552	572	570	578	579	570	570		8,4
C	539	546	541	539	530	544	541	541	541	539	540		4,2
C	555	573	567	564	560	553	565	560	558	559	561		5,9

Brauner Auenboden aus lehmig-schluffigen Bachablagerungen													
A_p	608	609	608	596	574	594	604	615		607	602		11,7
M	620	619	616	622	609	608	608	631	617	626	619		7,0
SM	610	609	631	615	606	611	620	626	610	604	614		8,8
M	625	636	641	650	630	620	626	635	629	621	631		9,4

Braunes Kolluvium aus holozänen Abschlamm- massen													
A_p	540	544	560	550	524	542	554	535	555	566	547		12,5
M	600	591	600	604	582	591	598	598	603	601	597		6,8
M	585	576	597	585	597	599	594	570	600	581	588		10,5
M	556	546	555	532	544	545	534	551	539	537	543		8,4

Die Streuung der Parallelen innerhalb weitgehend homogen beschaffener Horizonte mehrerer gut durchlüfteter Bodentypen war, wie Tab. 4 zeigt, relativ gering, so daß trotz der verhältnismäßig kurzen Meßzeit von 30 Min. bei der angewandten Methode ¹⁾ auf eine befriedigende Reproduzierbarkeit der Meßwerte geschlossen werden darf.

4 BISHERIGE UND UNTER DER PRÄMISSE VON ISOLIERBARKEIT UND QUANTIFIZIERBARKEIT DER WICHTIGSTEN POTENTIALBILDENDEN FAKTOREN MOGLICHE BODENKUNDLICHE ANWENDUNGSGEBIETE DER REDOXPOTENTIALMESSUNG

4.1 Beschreibung der untersuchten Profile

Um bei der relativ großen Zahl der Bodentypen, an denen Redoxpotentialmessungen vorgenommen wurden, eine ausreichende Übersichtlichkeit zu gewährleisten, wurden die zum Verständnis der Zusammenhänge erforderlichen Daten in Kurzform in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt.

Tab. 5. Beschreibung der Standortverhältnisse der zu Redoxpotentialmessungen herangezogenen Bodenprofile

Profil-Nr.	Meßtischblatt	Lage des Profils	Höhe ü.NN	Jahresmittel Nieder- schlag	Temp. °C	Nutzung
1	Wetzlar 5417	R. 347182 H. 559968	220 m	600 mm	8,5	Acker
2	"	R. 347165 H. 560068	215 m	"	"	"
3	"	R. 347165 H. 560060	210 m	"	"	"
4	"	R. 347395 H. 560093	163 m	"	"	"
5	"	R. 347326 H. 560147	160 m	"	"	"
6	"	R. 347197 H. 560078	195 m	"	"	"
7	Allendorf/Lda. 5318	R. 348140 H. 563115	170 m	625	"	Wiese

1) Näheres zur Methodik s. Kapitel 5.5.1

Profil-Nr.	Meßtischblatt	Lage des Profils	Höhe ü.NN	Jahresmittel Nieder- schlag	Temp. °C	Nutzung
8	Borken Bez.Kas. 4921	R. 351550 H. 565905	210 m	570 mm	8	Acker
9	"	R. 352175 H. 566196	185 m	580 mm	"	"
10	"	R. 352213 H. 566118	220 m	"	"	"
11	"	R. 352211 H. 566118	"	"	"	"
12	Altenstadt 5719	R. 349059 H. 556754	123 m	630 mm	9	"
13	"	R. 349058 H. 556754	"	"	"	"
14	Bensheim 6317	R. 347206 H. 549818	95 m	700 mm	9,5	Grünl.
15	"	R. 347206 H. 549816	"	"	"	"
16	Meinersen 3528	R. 360080 H. 581350	55 m			Heide
17	Groß Ilsede 3727	R. 359055 H. 578965	81 m	660 mm	9	Acker
18	Jerxheim 3931	R. 442580 H. 577335	105 m	540 mm	9	
19	Vechelde 3728	R. 359882 H. 579156	88 m	660 mm	9	Wald
20	"	R. 359882 H. 579150	"	"	"	Acker

Abb. 6. Kennzeichnung und Beschreibung der zu Redoxmessungen herangezogenen Bodenprofile

Profil-Nr.	Horizont bez.	Tiefe in cm	Horizontansprache
1	Parabraunerde aus Löß		
	A _p	- 22	1U, h, 10YR-4/3, Bröckelgefüge
	A ₁	- 44	1U, 10YR-5/4, Bröckelgefüge
	B _{tl}	- 68	uL, 7,5YR-4/3, Subpolyedergefüge, zahlreiche Regenwurmgänge
	B _{t2}	ab 68	uL, 10YR-4/3, Subpolyedergefüge

Pro- fil- Nr.	Hori- zont- bez.	Tiefe in cm	Horizontansprache
2	Pararendzina aus Löß		
	A _p	- 23	1U, h, k, 10YR-4/3, Bröckelgefüge
	C	ab 23	1'U, k, 10YR-6/4, ab 55 cm etwas rost- fleckig, Kohärentgefüge
3	Braunes Kolluvium aus holozänen Abschlammassen		
	A _p	- 25	1U, h, k', 10YR-4/3 Bröckelgefüge, unterer Teil etwas plattig
	M	ab 25	1U, k', 7,5YR-5/4, ab 40 cm Bröckel- gefüge
4	Brauner Auenboden aus lehmig-schluffigen Bachab- lagerungen		
	A _p	- 24	1U, h, 10YR-4/2, Bröckelgefüge
	M ₁	- 68	1U, 10YR-5/6, Bröckelgefüge, zahl- reiche Regenwurmgänge
	SM	- 90	1U, 10YR-4/4, etwas marmoriert, Bröckel- bis Plattengefüge
	M ₂	ab 90	1U, 10YR-4/3, Bröckel- bis Platten- gefüge
5	Gley aus fluviativen Ablagerungen		
	A _h G _o	- 20	1U, h, 10YR-4/2, stark rostfleckig, Krümel- bis Bröckelgefüge
	G _o	- 50	1U, 10YR-5/4, rostfleckig, kl. weiche Fe- u. Mn-Konkretionen, Bröckelgefüge
	G _{ro}	- 62	1U, 10YR-5/4, stark rostfleckig, ein- zelne Reduktionsflecken, zahlreiche weiche Mn-Konkretionen, Bröckelgefüge
	G _{or}	- 90	uL, 5Y-5/1, Rost- und Reduktionsflecken, Kohärent- bis Bröckelgefüge
	G _r	ab 90	uL, 5Y-4/1, Kohärent- bis Bröckelgefüge
6	Hanggley aus holozänen Abschlammassen		
	A _h	- 20	1U, h, k, 10YR-4/3, Bröckelgefüge
	G _o	- 80	1'U, k, 10YR-5/3, Naßbleichung, Rost- flecken, weiche Mangankonkretionen
	G _{or}	-110	1'U, k, 10YR-6/2, Rost- und Reduktions- flecken, Kohärentgefüge

Pro- fil- Nr.	Hori- zont- bez.	Tiefe in cm	Horizontansprache
7	Naßgley aus fluviativen Ablagerungen		
A _h G _{ro}	- 16	1U, h, 10YR-3/3, Rost- und Reduktions- flecken, Krümelgefüge	
A _h G _r	- 24	1U, 5Y-4/1, stark reduziert, einzelne Rostflecken, Krümelgefüge	
G _{or1}	- 50	1U, 10YR-5/2, Rost- und Reduktions- flecken, Polyedergefüge	
G _{or2}	- 70	utL, 5YR-5/2, Mn-Konkretionen, Rost- u. Reduktionsflecken, Bröckelgefüge	
G _r	- 90	t'L - stL 5Y-5/1, sehr dichte Lagerung, Kohärentgefüge	
IIG	ab 90	1S 5YR-4/4, Kohärentgefüge	
8	Braunerde aus Decksediment über Mittlerem Buntsandstein		
A _p	- 20	S - 1'S, x', h', dunkelgraubraun, Ein- zelkorngefüge, allmährl. Übergang zum	
B _v	- 35	S - 1S, x', rotbraun, Einzelkorngefüge, deutliche Begrenzung zum	
IIC _v	ab 35	tonig verwittertes Buntsandsteinmate- rial mit anstehendem Grobsandstein	
9	Parabraunerde aus Löss		
A _p	- 25	1U, h, 10YR-4/3, Bröckelgefüge	
A ₁	- 34	1U, 10YR-5/5, schwach plattiges Gefüge	
B _t	- 60	1U, 10YR-5/6, Polyedergefüge	
IISB _t	ab 60	1U, g'', 10YR-4/4, vereinzelt Fe- und Mn-Konkretionen	
10	Stagnogley aus Decksediment und Lösslehm über terti- ären bzw. quartären kiesig-tonigen Ablagerungen		
A _p	- 22	1'U, g', h, 10YR-4/2, etwas rostfleckig, Bröckelgefüge	
S _{we}	- 35	1'U, 5YR-7/2, starke Bleichung, Mn-Kon- kretionen, Kohärentgefüge	
IIB _t S _d	- 60	utL, g', 7, 5YR-4/4, marmoriert, starke Tonbeläge, Subpolyedergefüge	
IIIB _t S _d	ab 60	utL, g', 7, 5YR-5/6, marmoriert, starke Tonbeläge, Polyeder- bis Plattengefüge	

Profil-Nr.	Horizont-bez.	Tiefe in cm	Horizontansprache
11	Rigosol (meliorierter Pseudogley)		
	A _p	- 25	1'U, g', h, 10YR-4/1, etwas rostfleckig, Bröckelgefüge
	R ₁	- 45	1U, g', 10YR-5/4, Bröckelgefüge
	R ₂	- 70	utL, 10YR-5/4, A ₁ -Material = Bröckel-, B _t -Mat. = Subpolyedergefüge
	IIB _t S _d	ab 70	utL, g', 7,5YR-5/6, marmoriert, Polyeder-bis Plattengefüge
12	Erodierte Parabraunerde aus Löß		
	A _p	- 21	1U, h, 10YR-3/3, gut durchwurzelt, Bröckelgefüge
	B _t	- 78	uL, 10YR-4/4, einzelne Regenwurmgänge, Polyedergefüge
	C	ab 78	1U, k, einzelne Regenwurmgänge, Kohärentgefüge
13	Tiefgepflügte erod. Parabraunerde aus Löß		
	A _p	- 21	1U, h, homogenisiertes Gemisch aus A _p - und B _t -Material des vorstehenden Profils
	R	- 70	B _t - und A _p -Material in schrägliegenden Balken, A _p -Material etwas verdichtet
	B _t	- 80	Wie Profil 12
	C	ab 80	Wie Profil 12
14	Gley-Pseudogley aus Hochflutlehm des Neckars über Sand		
	A _p	- 20	sL - stL, h, schwarz-grau, Kohärentgefüge, deutliche Begrenzung zum
	S _d	- 45/55	tL, fahlgrau, stark marmoriert, Kohärentgefüge
	G _{oc}	- 60/75	sL, k, weißgrau, weiche Fe-Konkretionen, sog. Rheinweißschicht, Schorfgefüge
	IIG _o	- 80	1'S, k, rostbraun bis hellgraubraun, Einzelkorngefüge
	IIG _{ro}	- 90	S, k, rostbraun bis fahlgrau
	IIG _{or}	ab 90	S, k, fahlgrau mit rostfarbenen Partien

Pro- fil- Nr.	Hori- zont- bez.	Tiefe in cm	Horizontansprache
---------------------	------------------------	-------------------	-------------------

15 Tiefgepflügter Gley-Pseudogley

A _p	- 22	Unvollständige Mischung des Materials des Profils 14
R	ab 22	Horizonte des Profils 14 kaum vermischt als schräg gekippte Balken vorliegend, von oben nach unten abnehmender Gehalt an A- und S _d -Material, ab 90 cm nur noch ^p Sand

16 Eisen-Humus-Podsol

O	- 5	Auflagehorizont aus Pflanzenresten von Calluna vulgaris
A _h	- 15	S, h, grau-schwarz, Einzelkorngefüge
A _e	- 31	S, h', grau, Einzelkorngefüge
B _{sh1}	- 34	S, h, schwarz, erdige Beschaffenheit
B _{sh2}	- 36	S, h, braun-schwarz, Humusortstein, zungenförmiger Übergang zum
B _s	- 38/40	S, ocker- bis rostfarben, zu Orterde o. Ortstein verbacken, diff. Übergang zum
B	- 65	S, ockerfarben mit rostbraunen und graubraunen Flecken, mit Ortstein ausgefüllte Wurzelbahnen
C	ab 65	S, gelblich-weiß mit rostbraunen und graubraunen Flecken und Bändern, mit Ortstein ausgefüllte Wurzelbahnen

17 Pseudogley aus Löß

A _p	- 25	IU, h, k, dunkelgraubraun, Reduktionsflecken, Kalkkonkretionen, Bröckelgefüge
A _h S _w	- 32	IU - uL, k, schwarzbraun, Bröckelgefüge
S _w	- 44	l'U, k, gelbl.-grau, marmoriert, Kalkkonkretionen, relativ locker
S _d	ab 44	U, k, weißl.-grau, Rost- und Reduktionsflecken, Kohärentgefüge

Pro- fil- Nr.	Hori- zont- bez.	Tiefe in cm	Horizontansprache
18	Schwach degradierte Schwarzerde aus Löß über Geschiebemergel		
A _{p1}	- 22	IU, h, (k), grauschwarz, Bröckelgefüge	
A _{p2}	- 30	IU, h, (k), grauschwarz, etwas dichter, Bröckelgefüge	
A _h	- 55	IU, h, grauschwarz, mit kalkhaltigem Löß gefüllte Krotowinen, Krümelgefüge	
AC	- 66/68	IU, k, schwarzgelb, allmählicher Übergang zum	
SC ₁	- 71	IU, k, hellgelb, einzelne Rostflecken, Lößkindel, Kohärentgefüge	
SC ₂	- 115	IU, k, hellgelb, rostfleckig, Kohärentgefüge	
IISC	ab 115	Geschiebemergel	
19	Schwach pseudovergleyte Parabraunerde aus Löß (Wald)		
L	4 - 0	Laubstreu (Hainbuche u. Eiche)	
A _h	- 4	1'U, h, dunkelgraubraun, Krümelgefüge, deutliche Begrenzung zum	
A ₁₁	- 40	1'U, gelbl.- braun, s. gut durchwurzelt, Bröckel- bis Subpolyedergefüge	
A ₁₂	- 51	etwas höherer Tongehalt, sonst wie A ₁₁	
AlSB _t	- 59/78	A ₁ -Material: 1'U, hellgrau; B _t -Material: IU, braun, marmoriert, wenig durchwurzelt, Polyedergefüge; zungenförmige Begrenzung zum	
SB _t	- 125	IU - IU, braun, schwach marmoriert, Polyedergefüge	
20	Schwach pseudovergleyte Parabraunerde aus Löß (Acker)		
A _{p1}	- 15	1'U, h', graubraun, Krümel- bis Bröckelgefüge	
A _{p2}	- 26	1'U, h', graubraun, etwas Fe- und Mn-fleckig, Plattengefüge	
A ₁	- 34/46	1'U, gelbbraun, Mangankonkretionen, Subpolyedergefüge	
A ₁ SB _t	- 50/55	IU, taschige Übergangszone zum	
SB _t	- 130	IU, rötlich-braun, etwas marmoriert, Fe-Konkretionen, Polyedergefüge	

4.2 Vergleichende Untersuchungen an Böden zur Erfassung von Gesetzmäßigkeiten im Lufthaushalt

Das Redoxpotential des Bodens ist ein Maß für das an der Meßelektrode vorliegende Mengenverhältnis von Oxydanten und Reduktoren. Einer der wichtigsten Oxydanten ist der Sauerstoff. Er wirkt sowohl direkt als auch indirekt auf die Höhe des Redoxpotentials ein. Der direkte Einfluß geht auf die dem Partialdruck des Meßmediums entsprechende O_2 -Beschichtung der Platinelektrode zurück. Indirekt potentialbildend wirkt der Sauerstoff durch Oxydation der reduzierten Stufen der Redoxpaare und durch Beeinflussung der respiratorischen Stoffwechselleistung von Mikroorganismen. Damit wird der E_h -Wert zu einem Indikator für die Durchlüftung des Bodens.

4.2.1 Bodentypenvergleich

Ein naheliegendes Anwendungsgebiet für die Redoxpotentialmessung ist die Erfassung der Unterschiede in der O_2 -Versorgung bei verschiedenen Bodentypen. Die Zusammenfassung der Meßdaten vergleichbarer Typen würde die Erstellung eines Bewertungsschemas ermöglichen.

Unter der Voraussetzung von Qualifizierbarkeit und Quantifizierbarkeit der wichtigsten potentialbildenden Faktoren kann die Redoxmessung Auskunft vermitteln über Änderungen des O_2 -Gehaltes des Bodens, die sich mit zunehmender Entfernung von der Bodenoberfläche und in Abhängigkeit von der Horizontfolge ergeben. Auch Differenzen des O_2 -Partialdruckes innerhalb einzelner Horizonte müßten sich nachweisen lassen.

Zu diesen Feststellungen liegen bereits Untersuchungen verschiedener Autoren vor. Die Ergebnisse sind jedoch in der Regel untereinander nur bedingt vergleichbar, da nahezu jeder Autor mit einer eigenen Methode gearbeitet hat und die Methodik bei der Redoxmessung einen besonders starken Einfluß auf die Versuchsergebnisse ausübt. Arbeiten neueren Datums an verschiedenen Bodentypen im gemäßigt humiden

Klimabereich Westeuropas beschränken sich im wesentlichen auf bestimmte Bodentypen oder Typengruppen, z.B. auf podsolisierte Böden (JUDEL 1954), dränbedürftige Böden (BAUMANN u. PASCHAI 1966) und Stauwasserböden (BLUME 1968). Ergebnisse über Redoxmessungen in situ unter Vermeidung von Eingriffen in den Lufthaushalt des Bodens finden sich in der Literatur nur bei McKEAGUE (1965), der 3 kanadische Tonböden untersucht hat, und bei McKENZIE, WHITESIDE u. ERICKSON (1960), die mehrere Podsole in Michigan durchgemessen haben.

Mit nachstehenden eigenen Untersuchungen an verschiedenen Bodentypen Hessens und Niedersachsens wurde versucht, diese Lücke zu füllen. Die Redoxmessung erfolgte bei allen Böden mit an Stahlsonden befestigten Platin-Iridium-Elektroden, die, um Störungen des Lufthaushalts zu vermeiden, direkt in den Boden geschlagen wurden (10 Parallelen). Die E_h -Werte wurden nach 30-minütiger Meßzeit abgelesen und unter Zugrundelegung einer Regression von 60 mV/pH auf pH7 umgerechnet.¹⁾ Der Meßzeitpunkt wurde bei den untersuchten Bodentypen so gelegt, daß die charakteristischen Unterschiede in der O_2 -Versorgung hervortraten. So erfolgte die Aufnahme der E_h -Werte beim Naßgley im Sommer, bei den übrigen Bodentypen im Frühjahr oder Spätherbst. Die Pseudogleye befanden sich in der Staunässephase.

Abb. 14 zeigt den Redoxpotentialverlauf (E_h -7) in mehreren gut durchlüfteten Böden. Das Redoxpotential lag im Oberboden der verschiedenen Bodentypen zwischen 560 und 660 mV. Im Unterboden waren die Unterschiede, wenn man von Profil Nr. 3 (Kolluvium) absieht, wesentlich geringer und streuten nur wenig um den Mittelwert von etwa 650 mV. Im Oberboden waren die E_h -Werte in der Regel niedriger als im Unterboden - eine Beobachtung, die bereits mehrfach in der Literatur erwähnt ist und auf den unterschiedlichen Gehalt an organischer Substanz zurückgeführt wird.

1) Näheres zur Methodik s. Kapitel 5.5.1

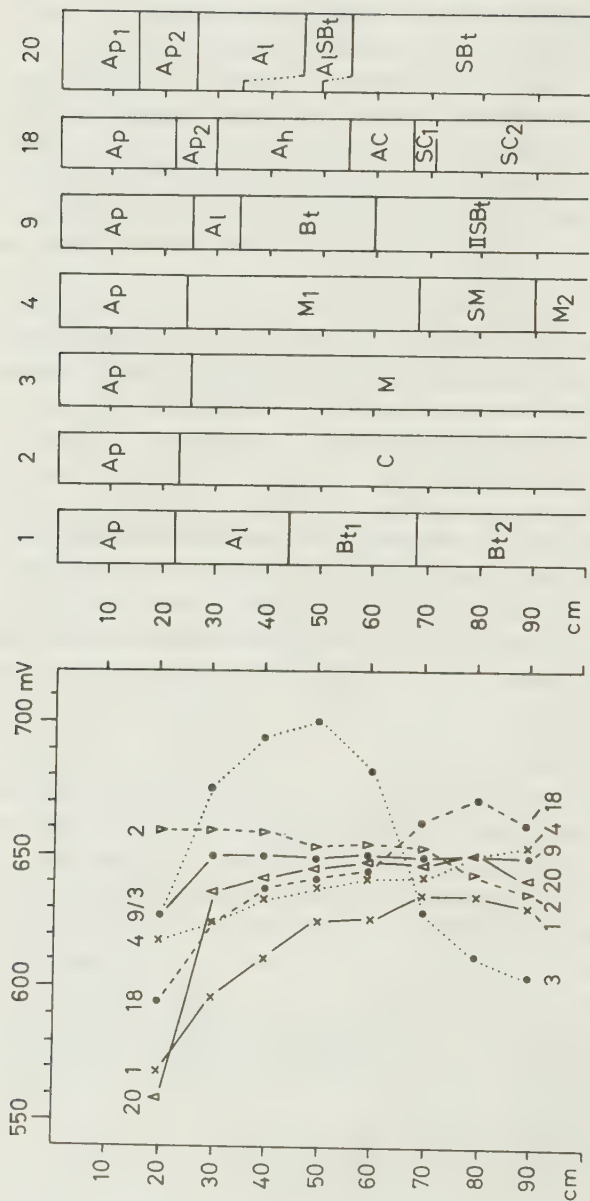


Abb. 14. E_h-Werte in den Horizonten von 7 Bodentypen mit günstigem Lufthaushalt;
 1, 9, 20 = Parabraunerden, 2 = Pararendzina, 3 = Kolluvium, 4 = Vega,
 18 = Schwarzerde

1) Ausführl. Beschreibung der Profile S. 30 - 35

Die Potentialdifferenzen im Unterboden und die Unterschiede zwischen den einzelnen Profilen ließen keinen ursächlichen Zusammenhang mit entsprechenden Unterschieden in der O_2 -Versorgung erkennen.

Wesentlich andere Bedingungen herrschten in den Pseudogleys und Gleys. Die Abb. 15 liefert ein brauchbares Bild von den in den untersuchten Bodentypen und Bodenhorizonten vorgefundenen Durchlüftungsverhältnissen.

Im Naßgley (Profil 7) wurden, wie zu erwarten war, die niedrigsten Redoxpotentiale gemessen. Die E_h -Werte lagen aufgrund des hohen Grundwasserstandes (18 cm unter Flur) im gesamten Profil bei nur 180 - 270 mV. Der Potentialsprung in 60 cm Tiefe ist möglicherweise auf einen verstärkten potentialbildenden Einfluß von Mn^{2+} zurückzuführen, da in der Tiefe von 50 - 70 cm zahlreiche Mn-Konkretionen vorhanden waren.

Der Gley (Profil 5) wies, dem niedrigen Grundwasserstand (100 cm) entsprechend, in den oberen Horizonten relativ hohe E_h -Werte auf. Mit zunehmender Tiefe sank das Redoxpotential infolge abnehmender O_2 -Spannung ständig ab, um schließlich einen Meßwert zu erreichen, der dem des Naßgleys nahezu entsprach. Im Gegensatz zum $A_h G_{ro}$ -Horizont des Naßgleys wirkte sich im $A_h G_o$ -Horizont des Gleys bereits wieder der potentialerniedrigende Effekt der im Oberboden angereicherten organischen Substanz aus.

Der Hanggley (Profil 6) zeigte zum Meßzeitpunkt eine starke Vernässung des gesamten Profils. Daß die Redoxwerte dennoch bis zu einer Tiefe von 60 cm bei 510 - 540 mV lagen, erklärt sich aus der nur periodischen, vorwiegend horizontal gerichteten Wasserbewegung in diesem Bereich des Profils und dem relativ hohen O_2 -Gehalt des Hangwassers.

Die während der Staunässephase aufgenommenen E_h -Werte des Stagnogleys (Profil 10) spiegeln deutlich einen Luftmangel in den von der Staunässe betroffenen Horizonten wider. Im

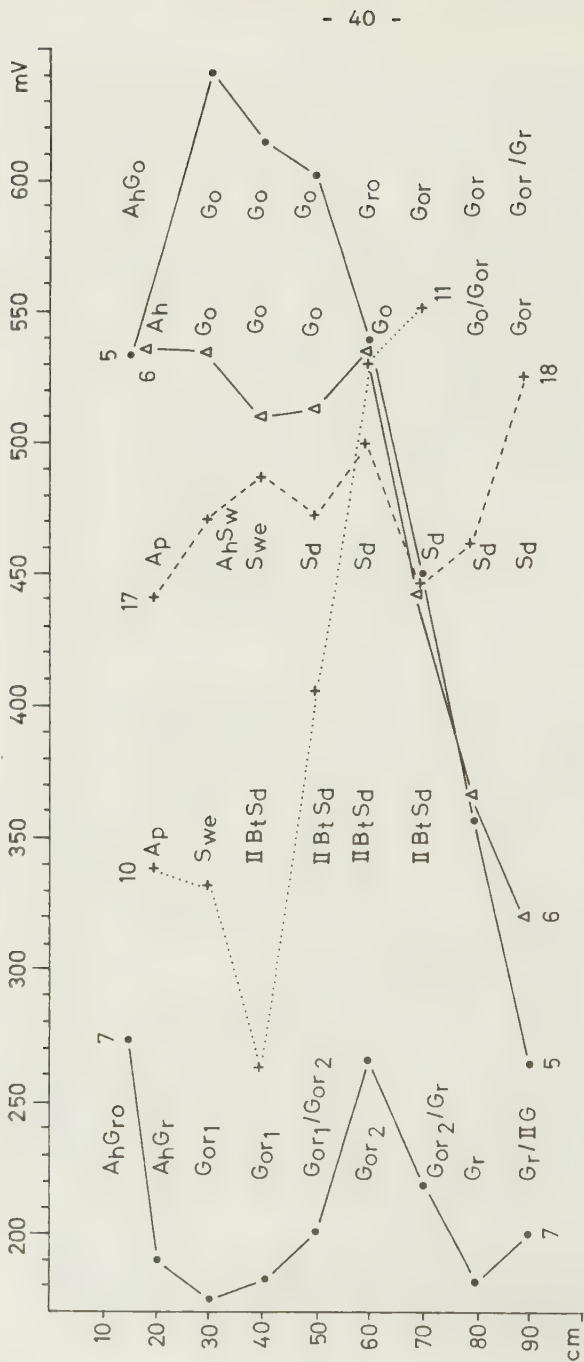


Abb. 15. E-7-Werte in den Horizonten von Gleyen und Pseudogleyen; 5 = Gley, 6 = Hangsley, 7_h = Naßgley, 10 = Stagnogley, 17 = Pseudogley_I.

1) Ausführl. Beschreibung der Profile S. 31 - 35

wassergesättigten Bereich des IIB_{tSd} -Horizontes erreichte das Redoxpotential die Größenordnung einiger der beim Naß-gley gemessenen Werte.

Auch der Pseudogley (Profil 17) befand sich, wie aus den Ergebnissen der Redoxmessungen deutlich wird, zum Untersuchungszeitpunkt in einer Phase unzureichender Durchlüftung. Aufgrund der kürzeren Naßphase und einer nur allmählichen Verringerung des Grobporenanteils mit zunehmender Profiltiefe lagen jedoch die E_{h} -Werte des oberen Profilabschnitts beim Pseudogley höher als beim Stagnogley.

4.2.2 Jahreszeitlich bedingte Änderungen des Redoxpotentials

Mit Hilfe von Redoxpotentialmessungen lassen sich auch jahreszeitlich bedingte Schwankungen in der Durchlüftung von Böden kontrollieren. Auch diese Thematik wurde bereits von mehreren Autoren aufgegriffen (McKENZIE u. ERICKSON 1954; McKENZIE, WHITESIDE u. ERICKSON 1960; McKEAGUE 1965; BLUME 1968). Der Untersuchungszeitraum schwankt in den Arbeiten der genannten Autoren zwischen einer Vegetationsperiode und 2 Jahren.

Die Abb. 16 u. 17 zeigen die Ergebnisse eigener im Jahre 1969 durchgeführter Untersuchungen. Zur Gewinnung der Meßdaten wurde, abgesehen von geringfügigen Abweichungen,¹⁾ auf die von BLUME (1968) für Langzeitmessungen entwickelte Methodik zurückgegriffen. Der in Abb. 16 für die 3 Bodenhorizonte einer Braunerde dargestellte Potentialverlauf läßt sich folgendermaßen interpretieren: Der bis zum 18.6. erfolgte Potentialanstieg war wahrscheinlich die Resultierende aus den potentialverändernden Einflüssen abnehmender Bodenfeuchte und zunehmender O_2 -Spannung. Der vom 2.7. bis zum 15.7. in A_{p} - und B_{v} -Horizont feststellbare Potentialsprung findet

1) Erhöhung der Zahl der Horizontparallelen von 2 - 4 auf 4 - 8 und Verwendung platinisierter Elektroden mit einer Oberfläche von 12 cm^2 statt der von BLUME benutzten $10 \times 1 \text{ mm}$ Platinzylinder

seine Erklärung in der Koppelung einer kurzfristigen intensiven Durchfeuchtung der beiden Horizonte mit einer relativ hohen biologischen Aktivität. Am 29.7. lag die Saugspannung in allen 3 Horizonten über pF 4,2, so daß die niedrigen Potentiale zu diesem Zeitpunkt auf eine mangelhafte Leitfähigkeit des Meßmediums zurückgeführt werden müssen. Extrem hohe Niederschläge nach dem 12.8. waren die Ursache für die relativ niedrigen E_h -Werte, die am 27.8. gemessen wurden. Danach ließ die mit abnehmender Durchfeuchtung einhergehende Erhöhung der O_2 -Spannung das Redoxpotential in allen Horizonten wieder ansteigen.

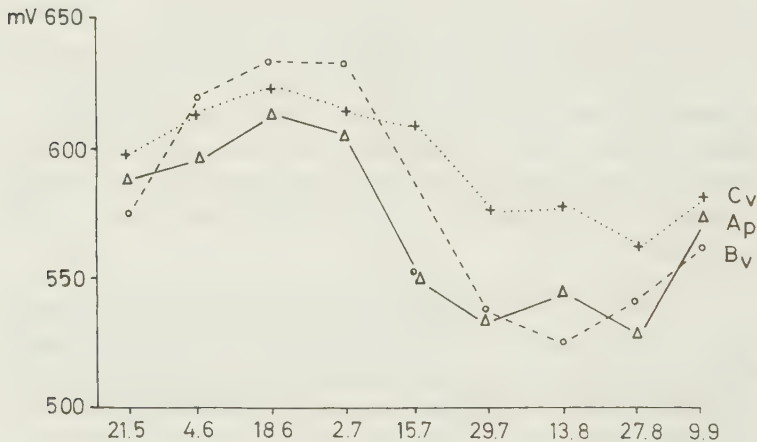


Abb. 16. Jahreszeitlich bedingte Schwankungen des Redoxpotentials (E_h -7) in den Horizonten einer Braunerde (Profil n_8)

Abb. 17 zeigt den Potentialverlauf in den Horizonten einer erodierten Parabraunerde aus Löß. Die E_h -Werte innerhalb der einzelnen Horizonte des Profils unterlagen in der Zeit vom 2.5. bis 5.8. nur geringfügigen Schwankungen.

1) Profilbeschreibung auf S. 32

Die Redoxpotentiale des oberen Profilabschnitts lagen in diesem Zeitraum, der im wesentlichen durch abnehmende Bodenfeuchte und eine Vergrößerung des Luftvolumens charakterisiert war, über den Meßwerten des unteren Profilabschnitts. Der vom 5.8. zum 17.8. im A_p -Horizont und vom 19.8. zum 16.9. im oberen Bereich des B_t -Horizontes erfolgte Potentialabfall war die Folge einer starken, ständig zunehmenden Durchfeuchtung dieses Profilabschnitts aufgrund hoher Niederschläge in der Zeit vom 16.8. bis 2.9. Der untere Profilabschnitt war von der Verringerung des Luftvolumens nicht in nennenswertem Ausmaß betroffen und zeigte daher keine deutlichen Potentialänderungen.

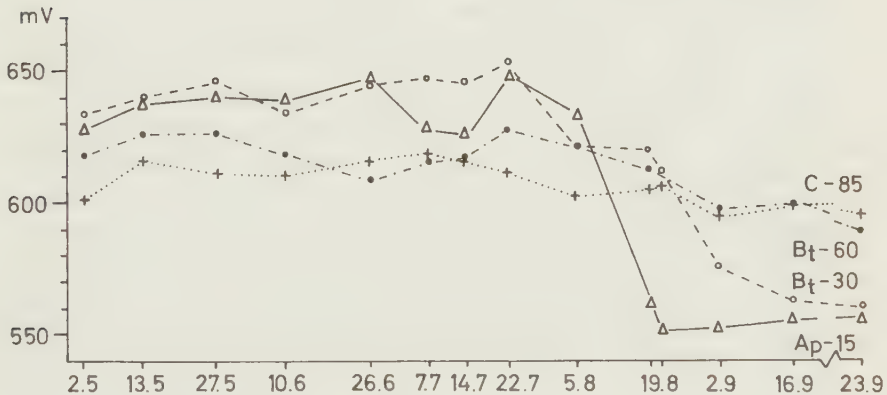


Abb. 17. Jahreszeitlich bedingte Änderungen des Redoxpotentials (E_h -7) in den Horizonten einer erodierten Parabraunerde (Profil 12)¹⁾

Wesentlich größere Potentialverschiebungen ergaben sich im unteren Profilabschnitt eines gleichfalls im Hinblick auf den Lufthaushalt untersuchten Gley-Pseudogleys (Abb. 18). Die Staunässephase war zum Zeitpunkt der Versuchsanlage schon vorüber. Daraus erklärt sich der ziemlich gleichförmige Verlauf des Redoxpotentials im oberen Bereich des

1) Profilbeschreibung auf S. 33

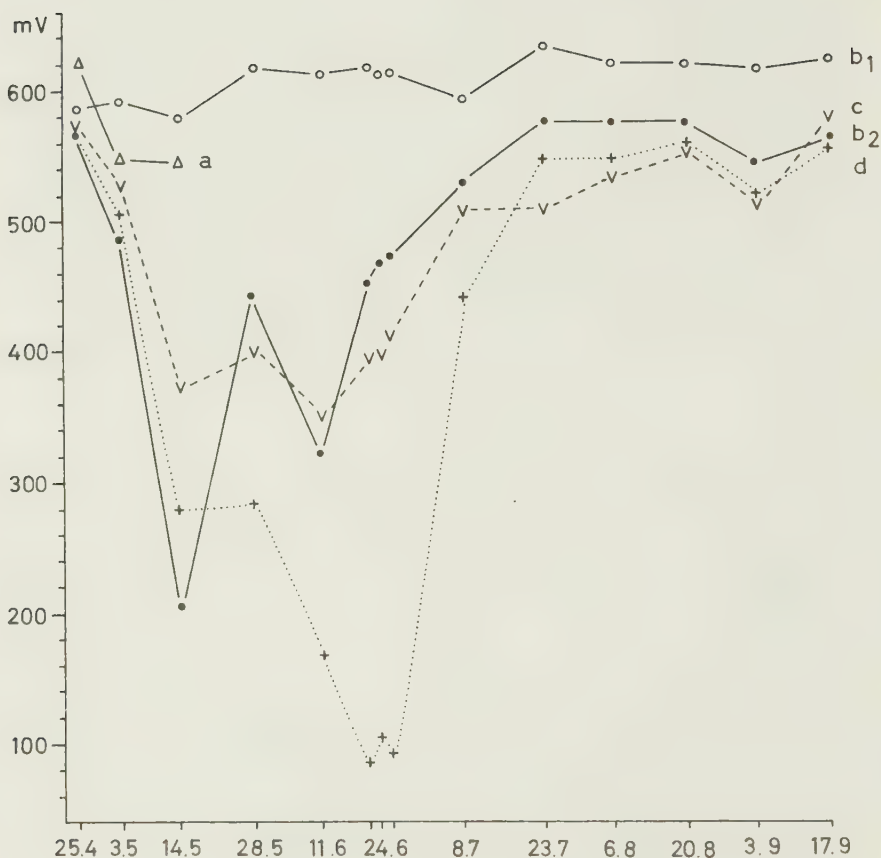


Abb. 18. Jahreszeitliche Schwankungen des Redoxpotentials (E_h -7) in den Horizonten eines Gley-Pseudogleys (Profil 14); a = A_p (12 cm), b₁ = S_d (25 cm), b₂ = S_d (35 cm), c = G_{oc} (50 cm), d = IIG_o (70 cm)¹⁾

S_d-Horizontes. Der A_p-Horizont wurde nur bis zum 14.5. untersucht. Der untere Bereich des S_d-Horizontes wurde bereits von dem im Untersuchungszeitraum stark wechselnden Grundwasserstand beeinflusst und zeigte hinsichtlich des

1) Profilbeschreibung auf S. 33

Potentialverlaufs ein ähnliches Verhalten wie der G_{OC} - und der IIG_O -Horizont, nämlich ein mehr oder weniger starkes Absinken der E_h -Werte aufgrund der Verringerung des luftführenden Porenvolumens in Zeiten hohen Grundwasserstandes (3.5. bis 24.6.).

4.2.3 Beziehungen zwischen dem Redoxpotential und anderen mit dem Lufthaushalt des Bodens in Zusammenhang stehenden bodenphysikalischen Kennwerten

Aufgrund der starken direkten und indirekten Einflußnahme des Sauerstoffs auf das Redoxpotential von Böden ist mit dem Vorhandensein einer Reihe von Korrelationen zwischen dem Redoxpotential und anderen mit dem Lufthaushalt des Bodens gekoppelten bodenphysikalischen Kennwerten zu rechnen.

Auf derartige Zusammenhänge wurde zwar in der Literatur schon mehrfach hingewiesen, doch fehlt es bisher an systematischen Untersuchungen zu diesem Thema. QUISPEL (1947) begnügte sich z.B. zur Interpretation der in verschiedenen Böden gefundenen Redoxpotentiale mit vereinzelt Angaben über den Wassergehalt in Gewichtsprozenten. Auch JUDEL (1954) beschränkte sich bei seinen E_h -Messungen darauf, lediglich die bei der Probenahme vorgefundenen Wassergehalte in Gewichtsprozenten anzugeben. COPELAND (1957) studierte an einer größeren Zahl von Bodenproben den Einfluß von zwei verschiedenen Wassergehalten und Verdichtungsgraden auf das Redoxpotential. Erst BLUME (1968) ging bei seinen Untersuchungen wesentlich weiter. Er setzte die Jahresgänge des Redoxpotentials einiger Stauwasser-Böden in Beziehung zu der jeweiligen O_2 -Diffusionsrate und dem Luftvolumen und ermittelte auf diese Weise einige grobe bodenspezifische Schwellenwerte für die Abhängigkeit des Redoxpotentials von den genannten bodenphysikalischen Kennwerten.

Eigene Untersuchungen im Rahmen dieser Thematik bestätigen die Erwartung, daß Wassergehaltsangaben in Gewichts- oder auch Volumenprozenten zur Interpretation der E_h -Werte von Böden und Bodenhorizonten wenig geeignet sind, da bei

derartigen Korrelationsversuchen für das Untersuchungsmaterial stillschweigend ein konstantes Gesamtporenvolumen und eine einheitliche Porengrößenverteilung unterstellt wird, zwei Prämissen, die faktisch nie gegeben sind.

Etwas günstigere Verhältnisse waren im Hinblick auf eine Korrelation zwischen Redoxpotential und Luftvolumen zu erwarten. Eine solche Beziehung ließ sich jedoch bei manchen Bodentypen nur im Unterboden und fast generell nur bis zu einem Luftvolumen von ca. 9% des Gesamtbodenvolumens nachweisen. Überdies änderte sich das quantitative Verhältnis der beiden Meßwerte von Profil zu Profil und von Horizont zu Horizont, so daß Profile und Horizonte untereinander kaum vergleichbar waren (Abb. 19 u. 20).

Um dennoch eine gewisse quantitative Vorstellung über die zwischen Luftvolumen und Redoxpotential bestehende Korrelation zu erhalten, wurden die im Unterboden der untersuchten Profile gewonnenen Meßdaten zu einer Grundgesamtheit zusammengefaßt und im Koordinatensystem gegeneinander aufgetragen. Das Ergebnis zeigt die Abb. 21.

Die großen Unterschiede, die im Verhältnis von Redoxpotential und Luftvolumen zu beobachten sind, lassen sich auf die polyfaktorielle Bedingtheit des Redoxpotentials und den indirekten Charakter der Beziehung zwischen E_h -Wert und Luftvolumen zurückführen. Ein direkter Zusammenhang besteht lediglich zwischen dem E_h -Wert und der O_2 -Spannung der Bodenlösung, deren Einfluß auf das Redoxpotential man über das Luftvolumen zu erfassen sucht. Der Umstand, daß der O_2 -Gehalt der Bodenlösung seinerseits nicht nur von Veränderungen des Luftvolumens gesteuert wird, ja andere Faktoren bisweilen den wesentlich größeren Einfluß ausüben, erklärt den Tatbestand, daß mitunter keinerlei Beziehungen zwischen Redoxpotential und Luftvolumen feststellbar ist oder gar eine negative Korrelation auftritt.

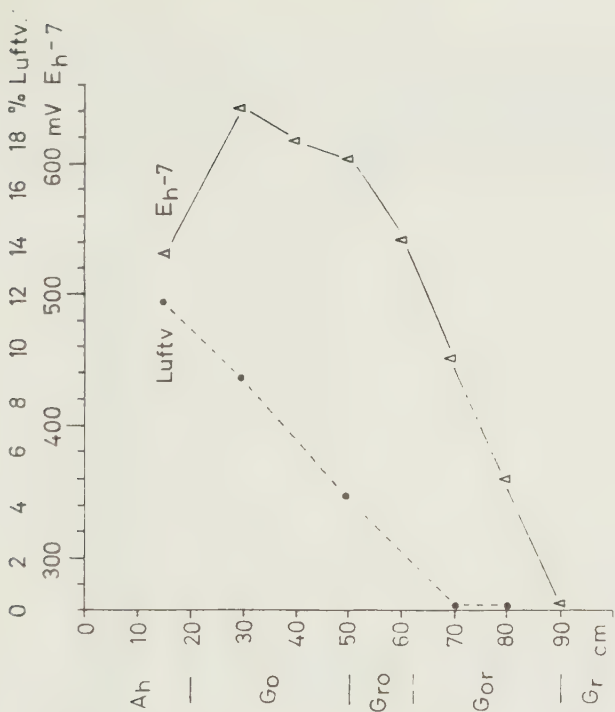
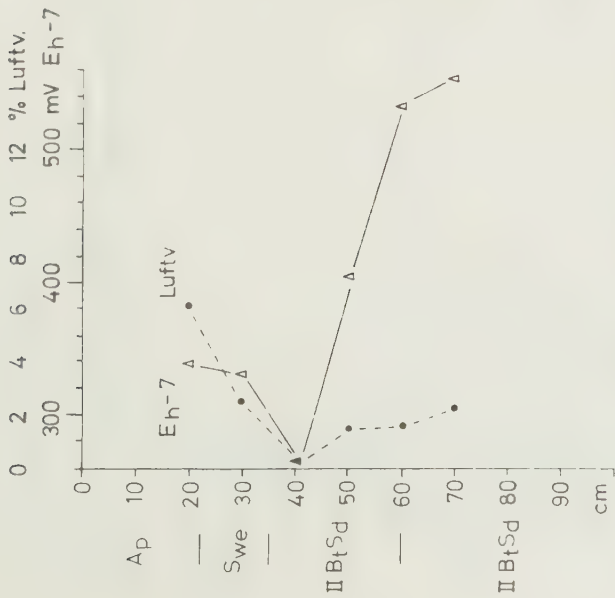


Abb. 19. Redoxpotential und Luftvolumen in den Horizonten eines Stagnogleys (Profil 11)¹⁾ und eines Gleys (Profil 5)²⁾

1), 2) Profilbeschreibung auf S. 33 u. 31

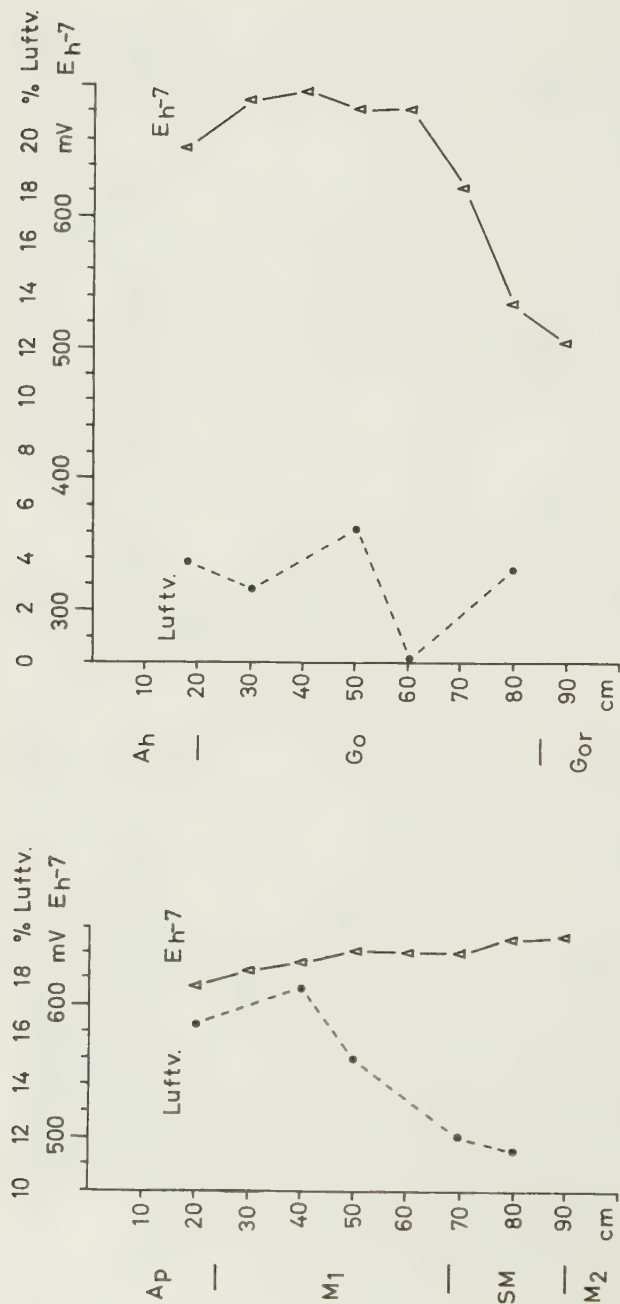


Abb. 20. Redoxpotential und Luftvolumen in den Horizonten einer Vega (Profil 4)¹⁾ und eines Hanggleys (Profil 6b)²⁾

1), 2) Profilbeschreibung auf S. 31

Dies ist in der Regel dann der Fall, wenn die Bodenluft durch O_2 -reiches Niederschlagswasser verdrängt wird und nur eine kurzfristige Durchfeuchtung stattfindet oder die biologische Aktivität sehr gering ist sowie bei Profilen, die unter Hangwassereinfluß stehen (Abb. 20).

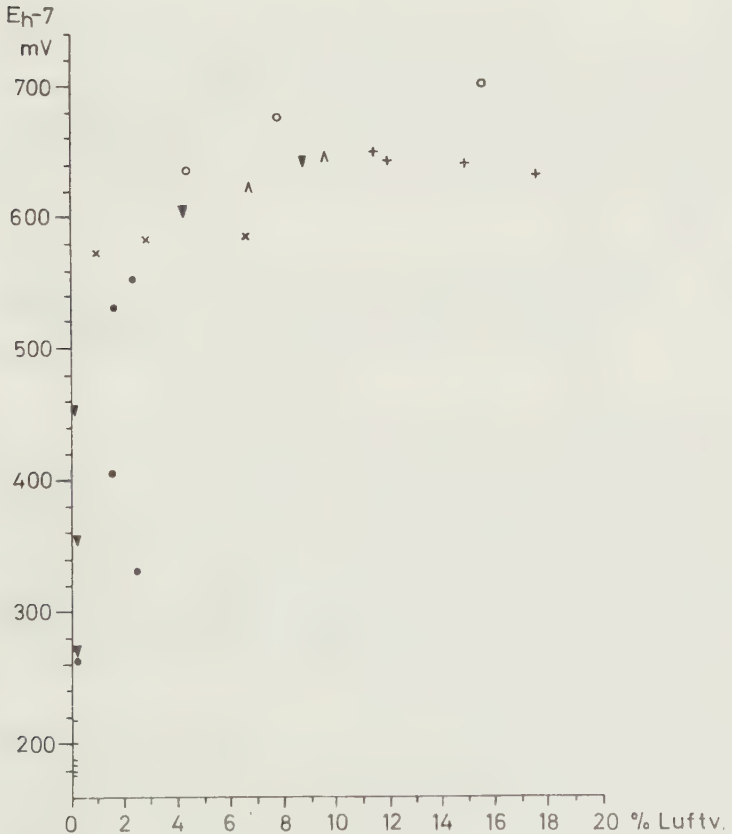


Abb. 21. Beziehung zwischen Redoxpotential (E_h-7) und Luftvolumen, dargestellt am Unterbodenmaterial von 6 Bodentypen

Die Schwierigkeit der Hereinnahme des Oberbodens in den Nachweis der Korrelation zwischen Redoxpotential und Luftvolumen resultiert aus dem hohen Gehalt an organischer Substanz unterschiedlicher Zusammensetzung und der im Verhältnis zum Unterboden hohen und mehr oder weniger stark wechselnden mikrobiologischen Aktivität.

Aufgrund des starken direkten und indirekten Einflusses des O_2 -Gehaltes der Bodenlösung auf das Redoxpotential müßte auch die Korrelation zwischen Redoxpotential des Bodens und O_2 -Gehalt der Bodenluft untersucht werden. Letzterer dürfte von allen genannten bodenphysikalischen Kennwerten am besten zur Interpretation des Redoxpotentials geeignet sein.

4.3. Rückwirkungen menschlicher Eingriffe in Chemismus und Gefüge des Bodens auf die O_2 -Versorgung

4.3.1. Auswirkungen von Meliorationsmaßnahmen

Die Auswirkungen von Meliorationsmaßnahmen auf den Lufthaushalt von Böden müßten sich mit Hilfe der E_h -Messung weitgehend kontrollieren lassen. Über derartige Untersuchungen ist dem Verfasser aus der Literatur bisher nichts bekannt. Ein Hinweis ist lediglich durch die Arbeit von BAUMANN und PASCHAI (1966) gegeben, in der die Redoxpotentialmessung als Methode zur Bestimmung der Dränbedürftigkeit von Böden empfohlen wird.

Eigene Untersuchungen bezüglich des Einflusses von Meliorationsmaßnahmen auf den Lufthaushalt von Böden beschränkten sich auf Rückwirkungen des Tiefpflügens auf das Redoxpotential. Zur Beantwortung dieser Frage wurden an drei verschiedenen Bodentypen die Redoxpotentiale der Nullparzellen mit den E_h -Werten der tiefgepflügten Parzellen verglichen. Bei den untersuchten Profilen handelt es sich um einen Gley-Pseudogley (Profil 14), einen Stagnogley (Profil 10), eine schwach erodierte Parabraunerde (Profil 12) und

die entsprechenden Rigosole (Profil 15, 11, 13). Die Installation der Meßelektroden erfolgte nach der bereits erwähnten, von BLUME 1968 entwickelten Methode. Bei den Rigosolen wurden die vier Parallel-Elektroden so verteilt, daß das in der jeweiligen Tiefe vorliegende Mengenverhältnis des Bodenmaterials der verschiedenen Horizonte eine ausreichende Berücksichtigung fand.

Der Gley-Pseudogley wurde im Sommer 1968 150 - 170 cm tief gepflügt und die Fläche anschließend planiert. Auf diese Weise entstand ein Profil, in dessen Oberboden das Material der verschiedenen Horizonte des Gley-Pseudogleys relativ gut vermischt wurde, während es im Unterboden des Rigosols in Form schräggekippter Balken vorliegt. Durch die Meliorationsmaßnahme wurden nicht nur der Staukörper beseitigt, sondern auch der Sandgehalt und der pH-Wert des Oberbodens erhöht. Die vor dem Tiefpflügen als minderwertiges Grünland ausgewiesene Fläche wird seitdem als Ackerland genutzt.

Abb. 22 gibt Aufschluß über die im Profil des Gley-Pseudogleys und des zugehörigen Rigosols gemessenen Redoxpotentiale. Am 3.5.69 war der Grundwasserstand niedrig und der Oberboden gut abgetrocknet, so daß die Redoxpotentiale der beiden Profile in den vergleichbaren Tiefen keine nennenswerten Unterschiede zeigten. Während der vom 4.5. bis 24.6. aufgetretenen Vernässungsphase erreichte das Redoxpotential in dem im Einflußbereich des Grundwassers liegenden Abschnitt des nicht gepflügten Profils wesentlich niedrigere Werte als im Rigosol, wo der die O_2 -Diffusion hemmende Staukörper beseitigt wurde. In der Tiefe von 25 cm setzte die im A_p -Material liegende Elektrode das Durchschnitts- E_h des Rigosols soweit herab, daß es unter dem Redoxpotential des Gley-Pseudogleys lag (Abb. 22a). In der Zeit vom 23.7. bis 20.8. (Trockenphase) waren, wie die Redoxwerte zeigen, hinsichtlich der O_2 -Spannung der Bodenlösung bei den beiden Profilen keine bedeutenden Unterschiede vorhanden (Abb. 22b). Am 3.9. wurde eine kurzfristige Erhöhung des Grundwasserstandes

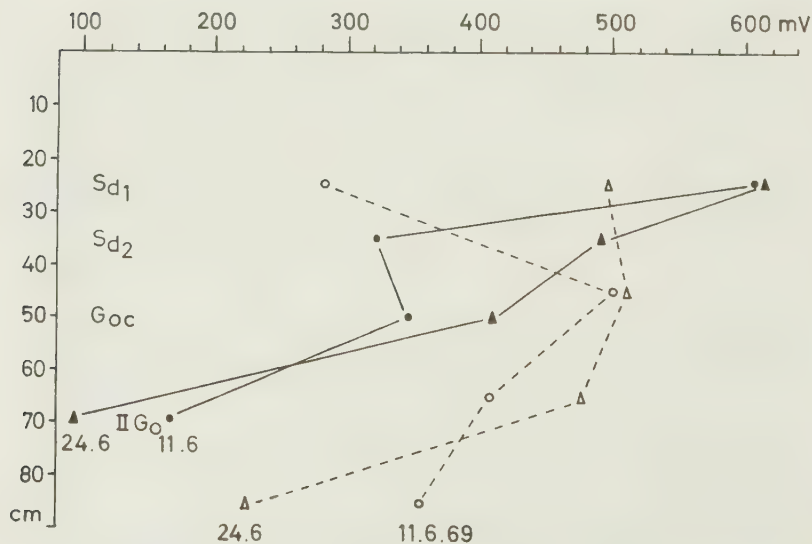
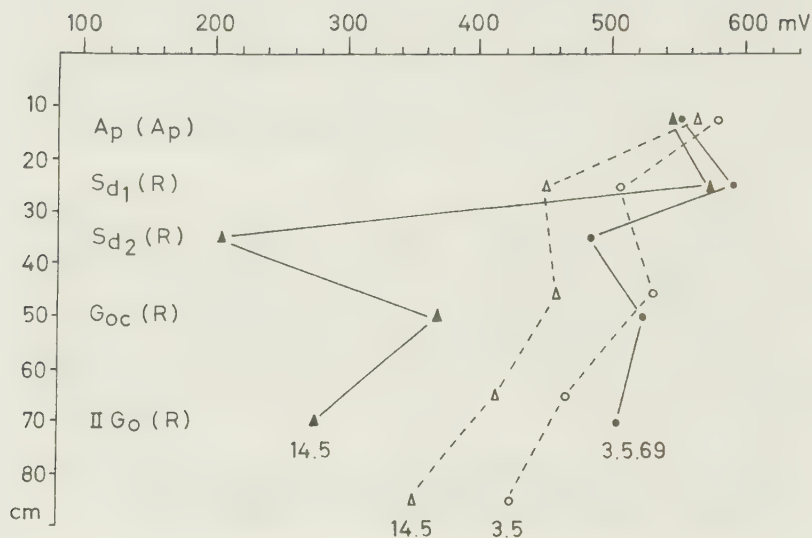


Abb. 22a. Einfluß des Tiefpflügens auf das Redoxpotential (E_h -7) eines Gley-Pseudogleys; — = Kontrolle (Prof.14) --- = tiefgepfl.(Prof.15)

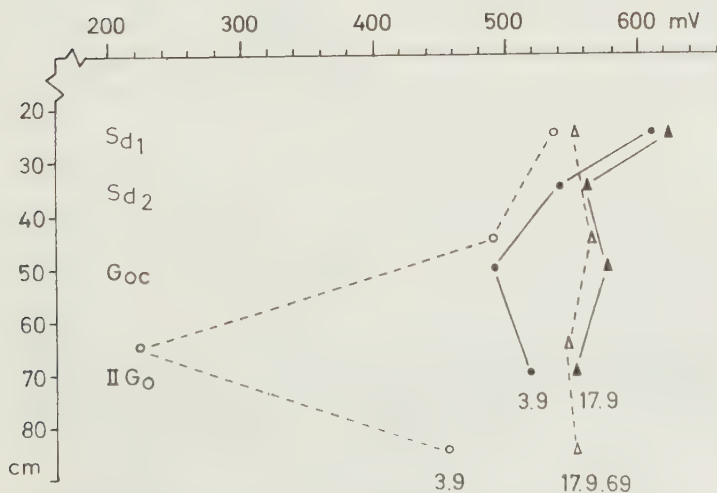
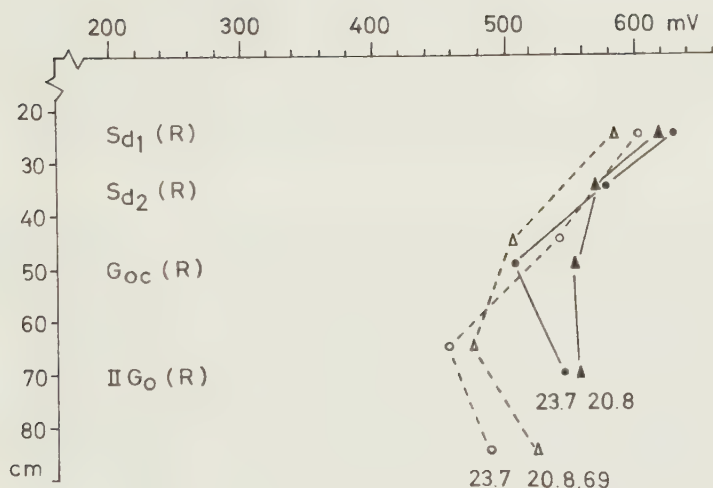


Abb. 22b. Einfluß des Tiefpflügens auf das Redoxpotential (E_h -7) eines Gley-Pseudogleys;
 — = Kontrolle (Profil 14)
 ---- = tiefgepflügt (Profil 15)

registriert. Der damit verbundene Potentialabfall machte sich jedoch nur im Rigosol und hier lediglich in 65 cm Tiefe gravierend bemerkbar. Auch in diesem Fall ist wieder die im A_p -Material liegende Elektrode für den niedrigen Durchschnittswert des Redoxpotentials verantwortlich. Am 17.9. zeigten beide Profile weitgehend identische Potentiale.

Noch deutlicher wird der positive Einfluß der beschriebenen Meliorationsmaßnahme auf den Lufthaushalt, wenn man ohne Rücksicht auf die Profiltiefe jeweils die E_h -7-Werte des A_p -, S_d -, des G_{co} - und des $II G_o$ -Materials der beiden Profile miteinander vergleicht. Abb. 23 zeigt, daß die Sand- und Rheinweißlagen des Rigosols im gesamten Meßzeitraum relativ hohe E_h -Werte aufwiesen. Lediglich in den Ton- und Humuspartien sank das Redoxpotential bei hohem Grundwasserstand stark ab, was bei A_h -Material nicht in erster Linie auf eine schlechtere Durchlüftung, sondern vielmehr auf die höhere mikrobiologische Aktivität zurückgeführt werden mußte. Wesentlich ungünstiger lagen die Verhältnisse in dem nicht gepflügten Profil, wo, wie aus Abb. 18 (S. 44) deutlich wird, zur Zeit hohen Grundwasserstandes alle Horizonte unterhalb 25 cm Luftmangel zeigten.

Der zweite der drei untersuchten tiefgepflügten Böden, die schwach erodierte Parabraunerde, wurde im Herbst 1964 bis zu einer Tiefe von ca. 70 cm umgebrochen. Die angestrebte Verbesserung des Wasser- und Lufthaushaltes der Parabraunerde trat jedoch, wie aus den von WOURTSAKIS (1971) durchgeführten Infiltrationsmessungen, Porositätsuntersuchungen und Bodenfeuchtebestimmungen hervorgeht, nicht ein. In der Tiefe von 30 - 40 cm wurde sogar eine deutliche Verschlechterung des GPV auf Kosten der luftführenden Poren festgestellt. Die Versuchsergebnisse von WOURTSAKIS konnten, soweit sie sich auf den Lufthaushalt beziehen, durch Redoxpotentialmessungen in den beiden zu vergleichenden Profilen bestätigt werden.

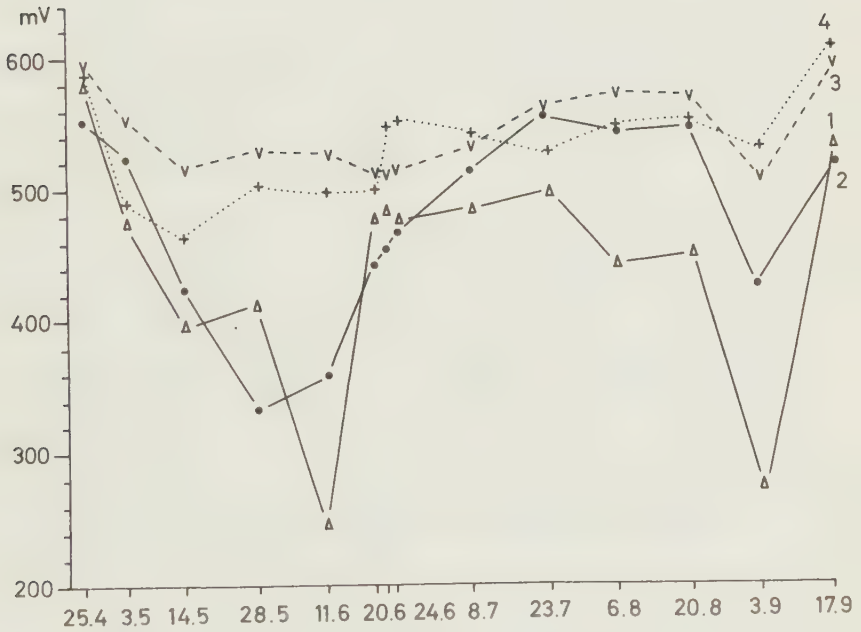


Abb. 23. Redoxpotentialverlauf in den verschiedenen Materialien eines tiefgepflügten Gley-Pseudogleys (Profil 15); 1 = A_0 -Material, 2 = S_d -Material, 3 = G_0 -Material (Rheinweiß), 4 = $II G_0$ -Material (Sand)

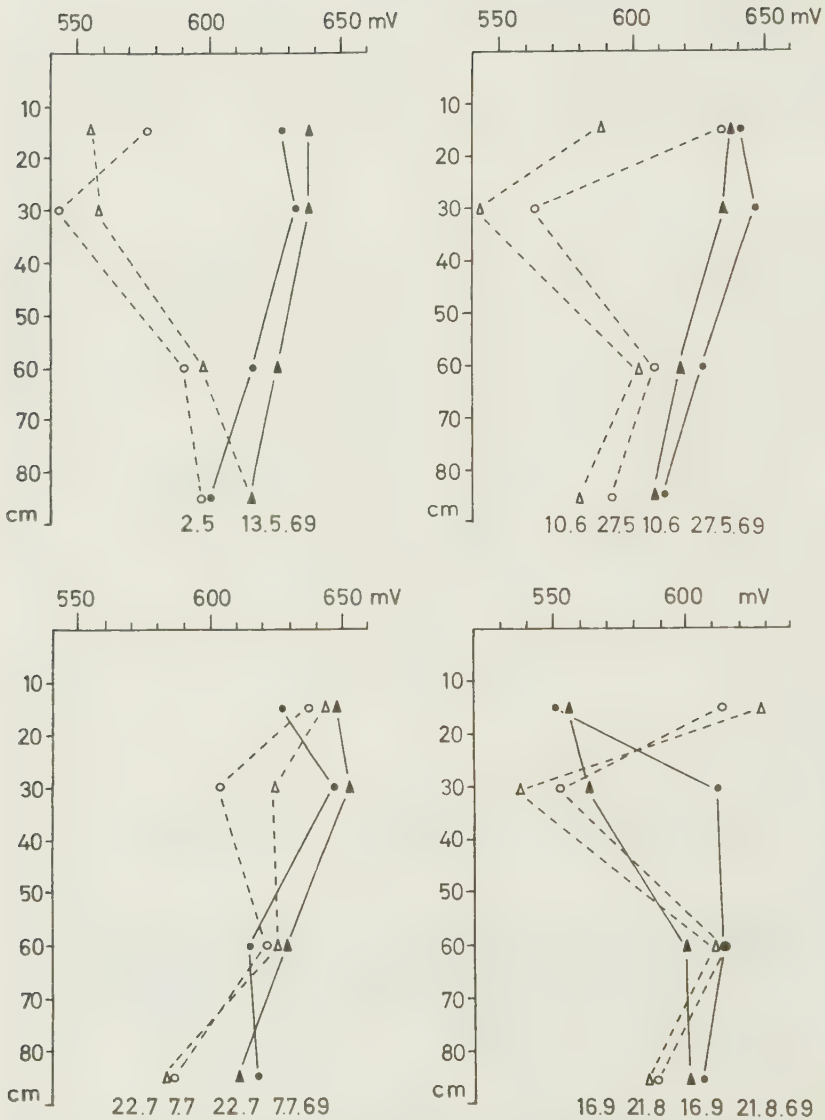


Abb. 24. Einfluß des Tiefpflügens auf das Redoxpotential einer schwach erodierten Parabraunerde;
 — = Kontrolle (Profil 12)
 - - - = tiefgepflügt (Profil 13)

Abb. 24 zeigt deutlich die auf eine Verringerung des luftführenden Porenvolumens zurückzuführende Absenkung des Redoxpotentials in 30 cm Tiefe. Bis Mitte Mai und am 10.6. (Zeiten starker Durchfeuchtung) war auch die Durchlüftung des A_p -Horizontes des Profils der tiefgepflügten Parzelle schlechter als bei der Kontrolle. Die Umkehrung der Verhältnisse im sehr niederschlagsreichen Herbst des Untersuchungsjahres (1969) konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Möglicherweise ist die Ursache darin zu suchen, daß der Oberboden der Parabraunerde nach der Ernte der Sommergerste stärker verschlämmt war als der A_p -Horizont des meliorierten Bodens, in dem der Tongehalt durch das Tiefpflügen etwas heraufgesetzt wurde.

Das dritte Profilpaar, das im Rahmen der Überprüfung des Einflusses von Meliorationsmaßnahmen auf den Lufthaushalt untersucht wurde, bestand aus einem Stagnogley und einem Rigosol, der nach Angaben der Fa. Ottomeyer in den Jahren 1901 - 1913 durch mehrmalige Bearbeitung mit einem Dampfpflug plus Untergrundhaken entstanden ist. Dabei wurde der Boden bis ca. 60 cm Tiefe gewendet und von 60 - 70 cm gelockert. pH-Werte von 7,3 - 7,5 und das Vorhandensein zahlreicher Kalkbröckchen legen die Vermutung nahe, daß dem Rigosol überdies größere Mengen Scheideschlamm zugeführt wurden.

Abb. 25 zeigt die Ergebnisse der in den beiden genannten Böden von Mai bis September 1969 durchgeführten Redoxmessungen. Hiernach waren die Durchlüftungsverhältnisse vom 21. bis 22.7. gleich, in der Zeit vom 29.7. bis 9.9. dagegen im Rigosol deutlich ungünstiger als im Stagnogley. Da die von WOURTSAKIS (1971) zur gleichen Zeit durchgeführten Porositätsmessungen und Bestimmungen des Luftvolumens völlig konträre Resultate brachten, mußte angenommen werden, daß das Bodenmaterial der wieder verfüllten Profilgrube vor allem beim Stagnogley trotz sorgfältigen Einbringens in der ursprünglichen Horizontabfolge wesentlich lockerer

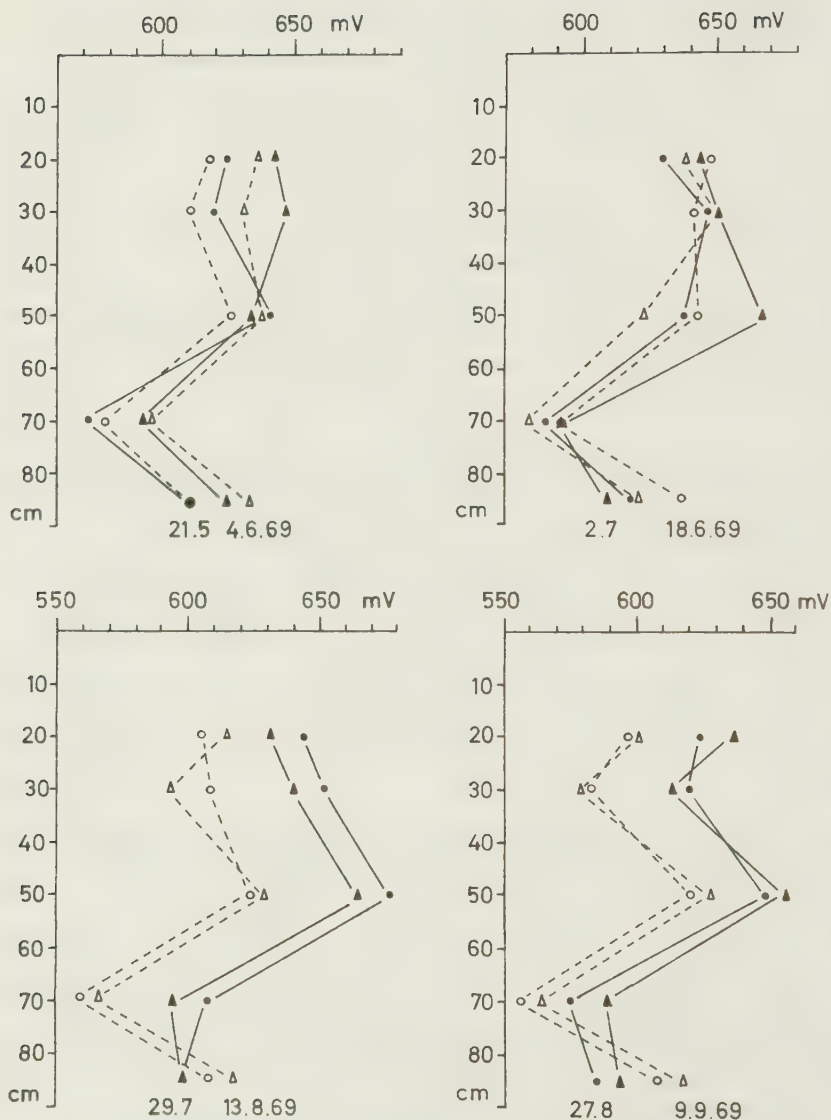


Abb. 25. Einfluß des Tiefpflügens auf das Redoxpotential (E_h -7) eines Stagnogleys;
 — = Kontrolle (Profil 10)
 --- = tiefgepflügt (Profil 11)

gelagert war als im gewachsenen Boden, so daß die Bodenzone, in der die Elektroden lagen, besser mit O_2 versorgt wurde, als es ohne den methodisch bedingten Eingriff in das Bodengefüge der Fall gewesen wäre. Bestätigt wurde diese Annahme durch eine im Frühjahr 1970 an beiden Profilen durchgeführte Wiederholung der Redoxmessung, bei der an Stahlsonden befestigte Elektroden direkt in den Boden eingeschlagen wurden. Wie aus der Abb. 26 hervorgeht, lagen die E_h -7-Werte des Stagnogleys bei diesem Meßverfahren am 19.5.70 weit unter den Redoxwerten des Rigosols, bei dem im Vergleich zur entsprechenden Messung im Vorjahr (Methodik nach BLUME) keine nennenswerten Potentialdifferenzen festgestellt wurden.

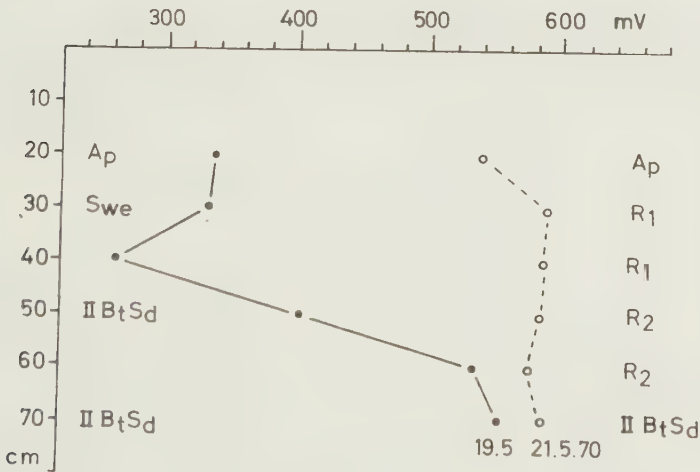


Abb. 26. Auswirkung des Tiefpflügens auf das Redoxpotential (E_h -7) eines Stagnogleys,
 — = Kontrolle (Prof. 10)
 ---- = tiefgepflügt (Prof. 11)

4.3.2 Rückwirkungen von Bodennutzung, Bearbeitung und Düngung

Soweit Beziehungen zwischen Bodennutzung und luftführendem Porenvolumen bestehen, müßten sich diese auch in vergleichenden Untersuchungen des Redoxpotentials verschieden genutzter Böden niederschlagen. Positive Ergebnisse sind besonders bei einer Gegenüberstellung von Wald und Ackerland zu erwarten. Aus der Literatur ist zu dieser Fragestellung bisher nichts bekannt. Eigene Untersuchungsergebnisse liegen nur von einem einzelnen Profilpaar vor. Überdies war der Meßzeitpunkt (Mitte November) ökologisch gesehen recht ungünstig (Abb. 27).

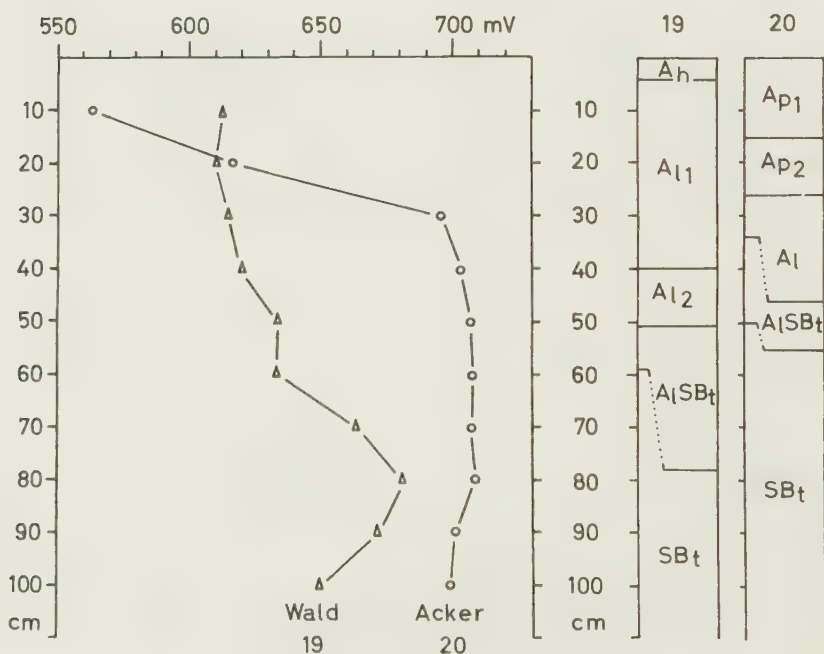


Abb. 27. Redoxwerte (E_h -6) in einer schwach pseudo-vergleyten Parabraunerde unter Wald (Profil 19) und unter Acker (Profil 20)

Wie aus der Abb. 27 hervorgeht, lagen die E_h -6-Werte der untersuchten Parabraunerde unter Acker, abgesehen vom A_p -Horizont, deutlich höher als unter Wald. Die relativ niedrigen Redoxpotentiale in der Ackerkrume erklären sich in erster Linie aus einer starken Vernässung des A_{p1} -Horizontes infolge ungenügender Durchlässigkeit des A_{p2} -Horizontes, der ein plattiges Gefüge aufwies. So kann die Redoxpotentialmessung u.U. auch zum Nachweis von Bearbeitungsschäden dienen.

In Böden, die sich durch geringen Grobporenanteil, Stau-nässe oder auch nur durch zur Verschlammung neigenden Oberboden auszeichnen, hat ein zu tiefes Unterbringen von organischen Düngemitteln aufgrund ungenügenden O_2 -Angebotes die Ausbildung von Reduktionsnestern und u.U. schließlich die Vertorfung des zu tief eingepflügten organischen Materials zur Folge. Mit Hilfe systematischer Redoxpotentialmessungen über mehrere Vegetationsperioden hinweg ließe sich wahrscheinlich die jeweils optimale Pflugtiefe für das Einbringen organischer Düngemittel ermitteln.

4.4 Bodengenetische Fragestellungen

4.4.1 Rezente und fossile Pseudovergleyung

Böden, die im Unterboden eine charakteristische Marmorierung zeigen, werden bodentypologisch den Pseudogleyen zugeordnet. Dabei ist dann noch offen, ob die Pseudovergleyung rezenter oder fossiler Natur ist. Um auch diese Frage zu klären, sind zusätzliche Untersuchungen erforderlich. Dabei ließen sich herkömmliche Verfahren, wie k_f -Bestimmung und Ermittlung der Porengrößenverteilung, durch E_h -Messungen ergänzen. Bei rezenter Pseudovergleyung wechselt nämlich die Zusammensetzung der Bodenlösung innerhalb der von Stauwasser beeinflussten Horizonte auf sehr engem Raum. Entsprechende Unterschiede ergeben sich dann auch beim Redoxpotential.

Zur Erfassung dieser Potentialdifferenzen benötigt man

Tab. 7 Streuung der E_b -Werte in den Horizonten von Bodenprofilen mit rezenter Pseudovergleyung

Horizont- bez.	E _h -Werte der Horizontparallelen										Mit- tel- wert	Streu- ung
	Stagnogley (Profil 10), Naßphase, 19.5.70											
A _p	388	277	300	294	335	311	404	295	278		320	47
S _{we}	370	300	280	295	344	420	355	288			332	49
IIB _{tSd}	404	369	331	294	422	405	315				362	50
IIB _{tSd}	584	476	639	370	656	589	514	468			537	97
IIIB _{tSd}	654	629	681	703	694	664	714	713	696	707	686	28
	Stagnogley (Profil 10), Trockenphase, 28.7.70											
A _p	548	575	559	473	535	570	540	542	590	533	546	32
S _{we}	617	628	618	601	602	624	603	618	612	615	613	9
IIB _{tSd}	650	663	664	637	618	515	644	695	637	655	637	48
IIB _{tSd}	702	615	695	661	693	696	697	693	709	653	681	29
IIIB _{tSd}	694	655	708	713	734	740	721	744	741	696	714	28
	Pseudogley (Profil 17), Naßphase, 19.11.70											
A _p	318	244	321	371	394	314	383	362	359		341	47
A _h S _w	347	355	338	405	391	420	411	395			383	32
S _w	374	379	358	429	420	435	384	421			400	29
S _d	374	384	372	460	425	415	389	387	360		396	31
S _d	306	302	371	292	381	400	299	300	344	350	335	40
	Gley-Pseudogley (Profil 14), Naßphase, 15.5.70											
A _p	120	214	222	346	440	502	345-142	350	-32		237	205
S _{d1}	470	493	521	466	512	539	469	364			479	54
S _{d2}	479	524	541	495	460	523	485	496	480		498	26
	Gley-Pseudogley (Profil 14), Boden abgetr., 25.5.70											
A _p	577	596	542	581	573	568	553	582	591	560	572	17
S _{d1}	563	595	583	562	562	577	524	580	578	563	569	19
S _{d2}	556	585	579	555	555	485	518	569	579	564	555	31

lediglich eine genügend große Anzahl kleinflächiger Metallelektroden, die unter Vermeidung einer Veränderung der O_2 -Spannung in den Boden eingebracht werden müssen.

In eigenen Untersuchungen mit Elektroden, die an Stahlsonden befestigt waren und direkt in den Boden eingeschlagen wurden, lag die Streuung der E_h -Werte um den Mittelwert bei rezenter Pseudovergleyung nur in Ausnahmefällen unter 20 mV, in der Regel aber über 30 mV. Dies traf meistens auch dann zu, wenn sich die Böden nicht mehr in der Staunässephase befanden (Tab. 7). In gut durchlüfteten Böden lag die Streuung unter 20, oftmals sogar unter 10 mV (Tab. 4, S.28).

Weiteren Aufschluß kann ein Vergleich der E_h -Werte der verschiedenen Horizonte des Profils geben. In den vom Verfasser untersuchten Profilen zeigten die von Staunässe beeinflussten Horizonte relativ niedrige Potentiale. Auch nach dem Abtrocknen war in der Regel eine Potentialerniedrigung feststellbar, die sich allerdings auf den S_d -Horizont beschränkte.

Derartige Potentialsprünge in Bodenprofilen sind jedoch nicht in jedem Fall auf Unterschiede in der Durchlüftung und profil- oder horizontinterne Verlagerungsprozesse zurückzuführen. Auch ein Substratwechsel im Profil kann infolge einer damit verbundenen Änderung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der in der Bodenlösung enthaltenen potentialbestimmenden Systeme größere Potentialverschiebungen auslösen.

Bei allgemein-verdichteten Böden ohne ausgeprägten Staunkörper bringt wahrscheinlich ein Vergleich der Redoxpotentiale mit denen gut durchlüfteter Böden auch brauchbare Ergebnisse.

4.4.2 Podsolierung

Zahlreiche Autoren haben bei ihren Redoxmessungen im Boden die Feststellung gemacht, daß die E_h -Werte im Oberboden in

der Regel niedriger liegen als im Unterboden. Die niedrigeren Potentiale im Oberboden sind nach Untersuchungen von BEUTELSBACHER (1952) und JUDEL (1954) auf den höheren Gehalt an Huminsäuren zurückzuführen, da die Huminsäuren reduzierend wirken. Die Potentiale der von JUDEL untersuchten natürlichen und synthetischen Huminsäuren lagen bei einem pH-Wert von 3 zwischen +400 und +500 mV, also relativ niedrig.

Auch McKENZIE und ERICKSON (1954) beobachteten bei ihren in situ durchgeführten Redoxmessungen an Podsolon in Michigan die beschriebene Potentialdifferenz zwischen Ober- und Unterboden. Diesbezügliche Modellversuche brachten die gleichen Ergebnisse und veranlaßten die Autoren zur Aufstellung der Hypothese, daß im Oberboden reduziertes Eisen verlagert und in einer Bodenzone mit höherem Redoxpotential oxydiert und ausgefällt wird.

Im Rahmen weiterer Untersuchungen versuchten McKENZIE, WHITESIDE und ERICKSON (1960) mit Hilfe mehrjähriger Redoxmessungen in drei podsolierten Böden näheren Aufschluß über den Mechanismus der Eisenverlagerungen zu gewinnen. Die Autoren stellten bei dem außerhalb des Grundwassereinflusses liegenden Podsolprofil im B_s-Horizont höhere Potentiale fest als im A_h-, B_{hs}- und C-Horizont und sahen darin einen Indikator für stärker oxydierende Bedingungen in B_s-Horizonten von Podsolon.

JUDEL (1954), der die Redoxverhältnisse in einem Eisen-Humus-Podsol unter Calluna-Heide untersuchte und seine E_h-Messungen in Suspension und unter N₂-Atmosphäre durchführte, kam zu teilweise entgegengesetzten Ergebnissen. Zwar differierten die Redoxwerte der verschiedenen Horizonte nur um wenige mV, doch lagen die E_h-Werte im B_{hs}-Horizont eindeutig an der Spitze. Dann folgten die Redoxpotentiale des Oberbodens, des B_s- und des C-Horizontes.

In eigenen Untersuchungen, die mit direkt in den Boden

geschlagenen E_h -Sonden an einem Nachbarprofil nahezu gleichen Aufbaus durchgeführt wurden, ergaben sich für die verschiedenen Horizonte des Podsols die in Tab. 8 aufgezeichneten Wertrelationen.

Tab. 8. Redoxbestimmung in den Horizonten eines Eisen-Humus-Podsols unter Calluna-Heide (Profil 16)

Horizont	Tiefe in cm	pH(H_2O)	E_h	$E_h - 4$ 1)
A_h	10	3,69	742	723
A_e	20	4,02	747	748
B_{hs}	35	4,08	782	787
B_s	40	4,27	760	776
B	50	4,31	761	780
C	100	4,43	720	746

Die Ergebnisse entsprechen, abgesehen vom hohen Redoxpotential des B_{hs} -Horizontes, in etwa den von MCKENZIE, WHITE-SIDE und ERICKSON (1960) gefundenen Wertrelationen.

4.4.3 Reifung aufgelandeter Böden

Bei aufgelandeten Böden (besonders bei Marschen) kommt es mit zunehmender Entwässerung und Aggregierung zur Ausbildung eines luftführenden sekundären Porensystems. Die mit fortschreitender Durchlüftung des aufgelandeten Materials gekoppelte Oxydation niederwertiger Ionen der vorhandenen Redoxsysteme ließe sich mit Hilfe regelmäßiger Redoxpotentialmessungen beobachten und auswerten.

5 UNTERSUCHUNGSMETHODEN UND ÜBERPRÜFUNG IHRER ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN

Von den zahlreichen Methoden zur Bestimmung des Redoxpotentials, die in der Literatur beschrieben sind, sollen hier nur die wichtigsten genannt und einer kritischen Beurteilung unterzogen werden. Dies ist notwendig, weil Aussagefähigkeit und Größenordnung der gemessenen E_h -Werte sehr stark von der angewandten Methodik mitbestimmt werden.

5.1 Messung im gewachsenen Boden

5.1.1 Methodenbeschreibung

Im engeren Sinne gehören in diese Methodengruppe nur die " E_h -Sonden", die direkt in den Boden geschlagen oder gedrückt werden. Während McKENZIE, WHITESIDE und ERICKSON (1960), die wohl zuerst diese Methode mit Erfolg anwendeten, mit platinieren Elektroden arbeiteten, wurden in eigenen Untersuchungen Platin-Iridium-Elektroden (80 : 20) eingesetzt. Letztere haben den Vorteil, daß das Material sehr hart ist und beim Einschlagen in den Boden kaum abgenutzt wird. Die Elektroden wurden bei der Herstellung der Sonden als 0,5 mm starke und 2 mm breite Metallbänder in PVC-Spitzen eingelassen, mit einem Kabel verlötet und mit Paladur vergossen. Die PVC-Spitzen wurden in Stahlrohre von 110 cm Länge und 12 mm $\varnothing$ eingeschraubt (Abb. 28).

Während die o.g. Autoren die Elektroden über 2 Vegetationsperioden hinweg im Boden beließen und periodisch Messungen vornahmen, wurden die Elektroden in eigenen Versuchen, die sich auf 1 - 2 Kurzzeitmessungen je Boden beschränkten, in den Boden geschlagen und nach der Ermittlung der in den verschiedenen Horizonten vorliegenden Redoxverhältnisse wieder entfernt. Es standen zwei Serien von je 10 E_h -Sonden zur Verfügung, so daß jeweils zwei verschiedene Tiefen gleichzeitig beschickt werden konnten. Die Redoxpotentialmessung

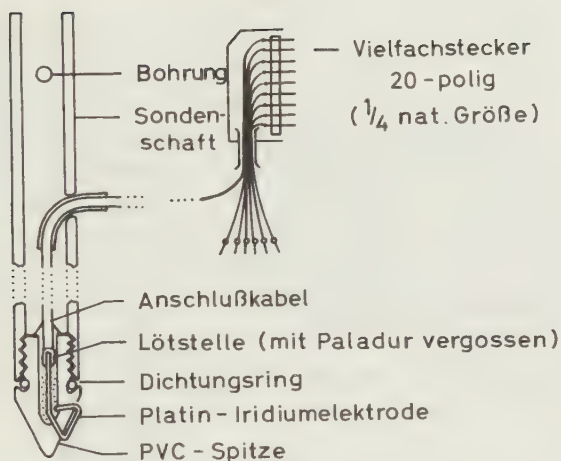


Abb. 28. Aufbau der in eigenen Versuchen verwendeten E_h -Sonde (Maßstab 1:1)

erfolgte gegen 2 Kalomelektroden, die, um Kontaktschwierigkeiten zu vermeiden, in vorher gut angefeuchteten Boden gedrückt wurden. Die Platin-Iridium-Elektroden wurden vor jeder Messung 5 Sek. lang mit einer Spannung von -0,8 V gegen eine gesonderte Kalomelektrode polarisiert. Die Meßwertablesung erfolgte jeweils 30 Min. nach der Polarisation. Anschließend wurden die beiden E_h -Sonden-Serien auf die nächste Tiefe gebracht. Auf diese Weise wurde sukzessiv das gesamte Profil durchgemessen. Abb. 29 zeigt die eigens für dieses Meßverfahren entwickelte elektronische Schaltung.

Die Bestimmung der Regression E_h/pH erfolgte bei McKENZIE et al. (1960) im Labor in Suspension. Über Art der Probenahme und Durchführung der pH-Messung ist aus der Arbeit nichts zu entnehmen. In eigenen Versuchen wurden nach Entfernen der E_h -Sonden mit dem Bohrstock 5 Bodeneinschläge gemacht und der pH-Wert für alle Bodenhorizonte elektrometrisch in Suspension bestimmt. Für die Regression E_h/pH wurde ein Festwert von -60 mV unterstellt.

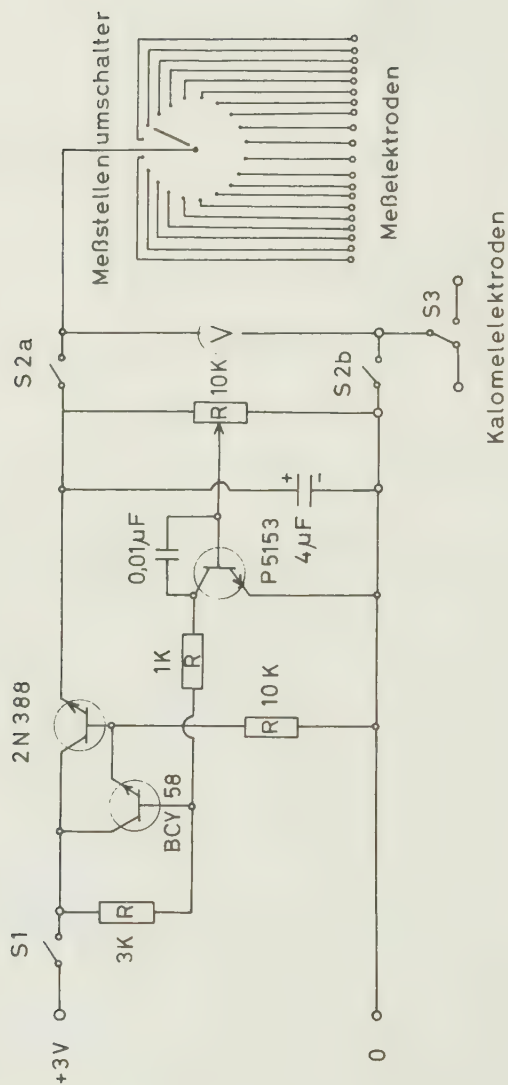


Abb. 29. Elektronische Schaltung zur Elektrodenpolarisierung und E_h -Wertmessung

5.1.2 Fehlerquellen

Die wichtigste, schon von mehreren Autoren beschriebene Fehlerquelle besteht in Kontaktstörungen zwischen Meßelektrode und Meßgut.¹⁾ Derartige Meßfehler lassen sich jedoch vermeiden, wenn die Bestimmung des Redoxpotentials in Zeiten vorgenommen wird, in denen die zu untersuchenden Böden gut durchfeuchtet sind. Werden die E_h -Sonden für längere Zeit im Boden installiert (McKENZIE et al.) oder nicht sorgfältig eingeschlagen, so ergibt sich besonders bei kolloidreichen Böden das Problem, daß Oberflächenwasser und aus bereits durchgemessenen Horizonten stammende Bodenlösung am Sondenschaft herunterlaufen kann und dadurch die Redoxverhältnisse im Meßbereich verändert werden.

Besondere Schwierigkeiten ergeben sich für die E_h -Messung in situ bei der Umrechnung der Meßwerte auf einen einheitlichen pH-Wert. Die wesentlichen Ursachen sind eine methodisch bedingte Abweichung des pH-Wertes von der in situ vorliegenden Reaktion und eine fehlerhafte Regression E_h/pH .

Die bei der Messung des pH-Wertes in Paste oder Suspension auftretende Abweichung von der unter Feldbedingungen vorliegenden Bodenreaktion kann 0,5 - 1 pH betragen. Dies entspricht einer Potentialverschiebung von ca. 30 - 60 mV! Besonders problematisch wird der im Labor gemessene pH-Wert bei Langzeitmessungen, bei denen die für die pH-Messung benötigten Bodenproben, sofern man nicht auf die nähere Umgebung des Versuchsareals ausweichen will, erst nach Entfernen der E_h -Sonden entnommen werden können.

Die Regression E_h/pH ist bei den einzelnen Böden und Bodenhorizonten verschieden und wahrscheinlich nur dann mit einiger Sicherheit zu erfassen, wenn E_h und pH in situ an zahlreichen, nahezu zusammenfallenden Meßpunkten bestimmt werden. Wird die Regression in Suspension bestimmt, muß das Konzen-

1) Näheres s. Kapitel 3.1.8

trationsverhältnis der Redoxsysteme zwangsläufig ein anderes sein als das der Bodenlösung im Gelände. Durch den Zusatz von Säuren, Laugen und/oder Pufferlösung treten überdies Potentialverschiebungen ein, die nicht nur auf die jeweils vorgenommene pH-Änderung zurückzuführen sind.¹⁾

In eigenen mit der E_h -Sonde durchgeführten Redoxmessungen wurde generell eine Regression von -60 mV/pH unterstellt. Dies entspricht natürlich auch nur in wenigen Fällen den im Boden vorliegenden Verhältnissen, doch dürfte der Fehler kaum größer sein als bei der Regressionsbestimmung in Suspension.

Weitere Fehlerquellen ergaben sich bei Kurzzeitmessungen aus der Wahl des Ableszeitpunktes²⁾ und aus der Problematik, daß die Elektroden z.T. nicht im ersten Anlauf, sondern oft erst nach 3 - 4 Meßvorgängen die volle Anpassung an das Redoxpotential des Bodens erreichten. Die Größenordnung dieses Fehlers wurde in gut durchlüfteten Böden daran sichtbar, daß der Durchschnitts- E_h -Wert der letzten Messung der ersten Elektrodenserie um 15 - 50 mV über dem entsprechenden Wert der ersten Messung der zweiten Elektrode lag. Um diesen Fehler weitgehend auszugleichen, kam, je nach Potentialverlauf, eines der drei nachstehend beschriebenen Korrekturverfahren zur Anwendung.

Verfahren I: Ergaben die zeitlich einander entsprechenden Messungen der beiden Elektrodenserien nach der Umrechnung auf pH 7 die gleichen Durchschnitts- E_h -Werte, so wurde der letzte Meßwert als Repräsentativ-Wert für das Redoxpotential aller betroffenen Bodenhorizonte eingesetzt. Zeigte sich zwischen den Mittelwerten der ersten Messung der beiden Elektrodenserien eine Differenz, blieb diese erhalten, und der Mittelwert der ersten Messung im oberen Profilabschnitt wurde lediglich um die zwischen den Durchschnittswerten der letzten Messung beider Elektrodenserien bestehende Differenz heraufgesetzt (Abb. 30).

1) Näheres s. Kapitel 5.5

2) Näheres s. Kapitel 3.2.9

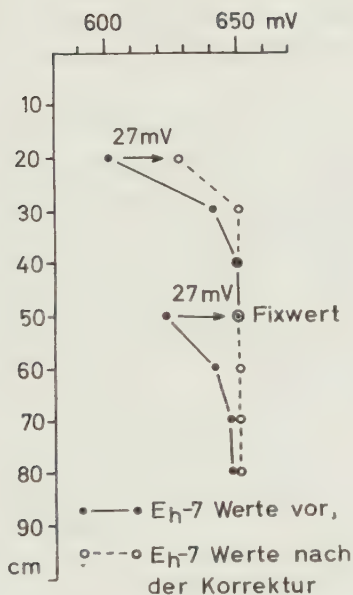


Abb. 30. Korrekturverfahren I

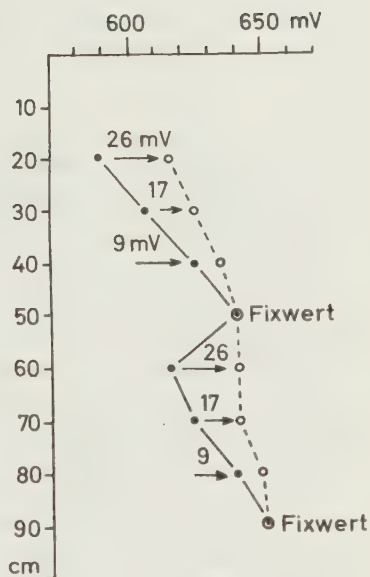


Abb. 31. Korrekturverfahren II

Verfahren II: War die Drift bei beiden Elektrodenserien gleich, das Redoxpotential der zeitlich einander entsprechenden Messungen jedoch verschieden, wurden die Ergebnisse der letzten Messung beider Elektrodenserien als Fixwerte angenommen. Die Differenz zwischen dem Mittelwert der letzten Messung im oberen Profilabschnitt und dem Mittelwert der ersten Messung im unteren Profilabschnitt wurde dann anteilig den Mittelwerten der anderen Horizonte zugeschlagen (Abb. 31).

Verfahren III: Bei Böden mit gestörtem Lufthaushalt, bei denen der Meßfehler aus der Tiefenfunktion der E_h -7-Werte nicht ersichtlich war, wurde je Meßvorgang eine methodisch bedingte Potentialverschiebung von 10 mV unterstellt (in gut durchlüfteten Böden ermittelter Durchschnittswert) und dann eine dem Verfahren II entsprechende Korrektur der Meßwerte durchgeführt (Abb. 32).

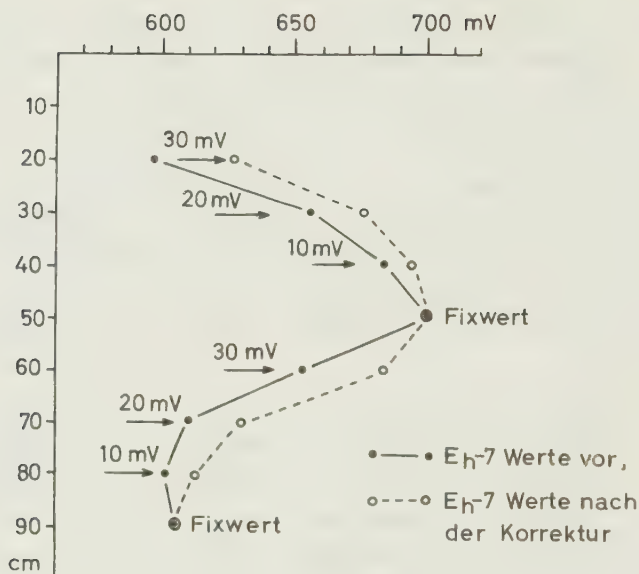


Abb. 32. Korrekturverfahren III

Die durch das sukzessive Tieferschlagen der Sonden verursachten Potentialverschiebungen ließen sich vermeiden, wenn die Zahl der Meßelektroden soweit erhöht würde, daß alle Horizonte des zu untersuchenden Profils gleichzeitig beschickt werden könnten. Die auf S. 68 abgebildete elektronische Schaltung ließe sich entsprechend ausbauen.

Der Vorteil des in eigenen Versuchen angewandten Meßverfahrens gegenüber der von McKENZIE et al. entwickelten Methode liegt darin, daß nach der jeweiligen Redoxmessung im gleichen Meßmedium sofort ergänzende Untersuchungen durchgeführt werden können. Nachteilig ist dagegen, daß der Meßstandort mit jeder Wiederholung der E_h -Bestimmung gewechselt werden muß, wodurch natürlich die Untersuchungsergebnisse mit nicht quantifizierbaren Potentialverschiebungen belastet werden.

Bei Bodenfrost, niedrigem Wassergehalt und hohem Skelettanteil der untersuchten Böden liefern E_h -Sonden keine bodenkundlich interpretierbaren Meßdaten.

5.1.3 Anwendungsmöglichkeiten

Die von McKENZIE, WHITESIDE und ERICKSON (1960) beschriebene Methode ist vielseitig einsetzbar. Fragen der Podsolierung (McKENZIE et al.) und die Beziehung zwischen Grundwasserstand und Redoxpotential (McKEAGUE 1964) sind die in der Literatur bereits beschriebenen Anwendungsgebiete. Weitere Einsatzgebiete sind vergleichende Untersuchungen an verschiedenen Bodentypen, die Feststellung der Meliorationsbedürftigkeit von Böden und die Überprüfung der Effektivität von Meliorationsmaßnahmen. In der Regel sind bei dem von McKENZIE et al. beschriebenen Meßverfahren Potentialdifferenzen < 50 mV nicht mehr interpretierbar.

Die in eigenen Versuchen angewandte Methodik eignet sich für alle in Kap. 4 angesprochenen Meßaufgaben, soweit diese sich durch Kurzzeitmessungen lösen lassen. Aufgrund der unter 5.1.2 genannten Fehlerquellen ließen sich Potentialdifferenzen von 40 mV und darunter nur in wenigen Fällen sicher deuten.

5.2 Messung in der offenen Profilwand

5.2.1 Methodenbeschreibung

Als Meßelektroden fanden bei dieser in der Literatur bisher nicht beschriebenen Methode platiniierte Glasstäbe Verwendung. Das von MAYER und PARRAKOVA (1964) beschriebene Verfahren zur Herstellung platinierter Elektroden bewährte sich in eigenen Versuchen nicht, gab aber den Anstoß zur Anfertigung ähnlicher Elektroden. Statt der von MAYER und PARRAKOVA angegebenen Platinlösung, die sich nicht herstellen ließ, wurde "Glanzplatinlösung IA" der Fa. W. C. Heraeus, Hanau, zur Platinierung benutzt. Die genannte Lösung wurde auf Duranglasstäbe von 100 mm Länge und 6 mm $\varnothing$ aufgetragen.

Nach dem Trocknen wurden die Glasstäbe in ein Gipsbett eingelegt und im Muffelofen 15 Min. lang bei $750 - 800^{\circ}\text{C}$ geglüht. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt (ca. 10x), bis ein in sich geschlossener, abriebfester und lötbarer Glanzplatinüberzug in die Glasstäbe eingebrannt war. Das obere Ende der platiniierten Glasstäbe wurde mit einem Anschlußkabel verlötet, mehrfach mit dem Kabel umwickelt und mit einem Stück PVC-Schlauch überzogen. Die Schlauchenden wurden mit Paladur vergossen. Abb. 33 zeigt die auf diese Weise angefertigte Elektrode.

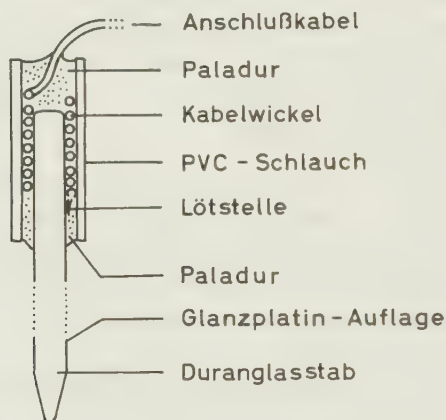


Abb. 33. Aufbau der in eigenen Versuchen verwendeten platiniierten Meßelektrode (Maßstab 1 : 1)

Platiniierte Glasstäbe haben den Vorteil einer großen Oberfläche, so daß auch bei weniger feuchtem Boden in der Regel keine Kontaktstörungen zwischen Elektrode und Meßmedium auftreten.

Die auf vorstehend beschriebene Art und Weise hergestellten Meßelektroden wurden in eigenen Versuchen nach dem Ausheben der Profilgrube in verschiedenen Tiefen waagrecht in die Profilwand gedrückt. 30 Min. nach dem Einbringen der Meßelektroden in den Boden wurde das Redoxpotential gegen

eine gesättigte Kalomelelektrode bestimmt. Nach Entfernen der Platinelektroden erfolgte an den gleichen Meßpunkten mit Einstich-Glaselektroden die pH-Messung. Durch Einordnung der Meßwertpaare in ein Koordinatensystem ließ sich die Regression E_h/pH ermitteln, nach der die gemessenen E_h -Werte auf ein einheitliches pH umgerechnet wurden.

5.2.2 Fehlerquellen

Die unter 5.1.2 beschriebenen Fehlerquellen kommen bei der Messung in der offenen Profilwand nicht in Betracht. Dafür wirkt sich ein anderer Umstand desto schwerwiegender aus: die Belüftung des Profils über die ausgehobene Profilgrube. Die Potentialverschiebungen, die durch den vermehrten O_2 -Zutritt im Meßbereich zustande kommen, sind nicht quantifizierbar und können, je nach der Zeit, die zwischen Aufgraben, Einbringung der Elektroden und Meßwertablesung verstrichen ist, ein derartiges Ausmaß annehmen, daß nicht nur die horizontspezifischen Potentialunterschiede weitgehend nivelliert werden, sondern sogar gegensätzliche Wertrelationen auftreten.

5.2.3 Anwendungsmöglichkeiten

Bezüglich der Anwendungsmöglichkeiten gilt grundsätzlich das gleiche wie bei der unter 5.1 beschriebenen, in eigenen Versuchen eingesetzten E_h -Sonde. Doch ist die Aussagefähigkeit der Meßdaten aufgrund der oben erläuterten gravierenden Potentialverschiebungen derart begrenzt, daß der Einsatz dieses Meßverfahrens nur in wenigen Fällen sinnvoll sein wird.

5.3 Messung in der Profilwand nach Verfüllen der Profilgrube

5.3.1 Methodenbeschreibung

Das Verfahren wurde von BLUME (1968) entwickelt und unterscheidet sich von der unter 5.2.1 beschriebenen Methode dadurch, daß die Profilgrube nach dem Einbringen der Meßelek-

troden in die Profilwand unter Beachtung der ursprünglichen Horizontfolge und Lagerungsdichte sorgfältig verfüllt wurde und die Elektroden ein Jahr lang zur periodischen E_h -Messung im Boden verblieben. Nach dem Auswechseln der Elektroden wurde der Versuch wiederholt. BLUME verwendete als Meßelektroden Platinzylinder von 10 mm Länge und 1 mm $\varnothing$. Die Zahl der Horizontparallelen betrug 2 - 4. Eine Umrechnung der Werte auf ein einheitliches pH erfolgte nicht. Die pH-Messung wurde in Bodenpaste (Boden : H_2O = 5 : 1) vorgenommen. Die Probenahme erfolgte monatlich und wahrscheinlich in der näheren Umgebung der auf das Redoxpotential untersuchten Profile. Die im Ablauf von 2 Jahren gemessenen pH-Werte wurden gemittelt und bei der Darstellung der E_h -Werte angegeben.

In eigenen Versuchen fanden als Meßelektroden die unter 5.2.1 beschriebenen platiniierten Glasstäbe Verwendung. Aufgrund der geringen Herstellungskosten konnte je Horizont mit 4 - 8 Parallelen gearbeitet werden. Der pH-Wert wurde vor dem Einbringen und nach dem Entfernen der Redoxelektroden in situ gemessen und der Durchschnittswert zur Umrechnung der im Untersuchungszeitraum (6 - 7 Mon.) ermittelten Redoxpotentiale auf E_h -Werte benutzt. Für die Umrechnung wurde eine Regression von -60 mV/pH unterstellt.

5-3-2 Fehlerquellen

Die wichtigste Fehlerquelle besteht bei dem beschriebenen Meßverfahren darin, daß es unmöglich ist, das bei der Anlage der Profilgrube ausgehobene Bodenmaterial so einzufüllen, daß wieder eine den Verhältnissen im gewachsenen Boden ähnliche Porengrößenverteilung zustande kommt. Die daraus resultierende Veränderung des Lufthaushalts im Meßmedium dürfte auch nach mehreren Jahren noch nachweisbar sein. Besonders große Potentialverschiebungen ergeben sich in kolloidreichen Böden großer Lagerungsdichte, wo das Aufgraben und Verfüllen der Profilgrube die Effektivität einer erfolgreichen Tiefen-

meliorationsmaßnahme erreichen kann (s.S. 58, Abb. 25).

Bezüglich der pH-Messung ist problematisch, daß die Bestimmung, wenn man nicht auf benachbartes Areal ausweichen will, nur zu Beginn und am Schluß des sich u.U. über mehrere Vegetationsperioden erstreckenden E_h -Meßprogramms erfolgen kann. Der auf pH-Änderungen zurückzuführende Anteil der im Jahresablauf auftretenden Schwankungen des Redoxpotentials ist nicht eliminierbar und schränkt die Interpretierbarkeit der auf ein einheitliches pH umgerechneten E_h -Werte mehr oder weniger ein. Hinsichtlich der Regression E_h /pH gilt das gleiche wie bei der unter 5.2.2 erläuterten Methode.

5.3.3 Anwendungsmöglichkeiten

Die Anwendungsmöglichkeiten der Methode sind aufgrund einer geringen Reproduzierbarkeit der Meßdaten sehr begrenzt. Nach BLUME (1968) sind Potentialdifferenzen unter 100 mV bereits nicht mehr interpretierbar. Eine langfristige Installation von E_h -Sonden, wie sie bei den von MCKENZIE et al. (1960) und McKEAGUE (1965) durchgeführten Untersuchungen gegeben war, ist dem unter 5.3.1 beschriebenen Meßverfahren auf jeden Fall vorzuziehen.

In eigenen Versuchen zeigte sich, daß selbst Redoxmessungen in der offenen Profilwand bisweilen ein wirklichkeitsgetreueres Bild der im ungestörten Boden vorliegenden Durchlüftungsverhältnisse liefern als das hier zur Diskussion stehende Verfahren. Lediglich bei der Ermittlung des jahreszeitlichen Einflusses auf das Redoxpotential und in einigen Untersuchungen an meliorierten Böden ließen sich auch Potentialdifferenzen unter 100 mV noch ohne Schwierigkeiten interpretieren.

5.4 Messung an mechanisch ungestörten Bodenproben

5.4.1 Methodenbeschreibung

Größere Bedeutung hat lediglich das von QUISPTEL (1947) entwickelte Verfahren erlangt. QUISPTEL ging bei der Probenahme so vor, daß er einen einseitig geöffneten Hohlzylinder in den zu untersuchenden Boden trieb. Nach der Entnahme wurde der Behälter luftdicht verschlossen. Zur Redoxmessung benutzte QUISPTEL Elektroden aus platinisiertem Platindraht, die er je 2 in einer Tiefe von 10 cm in dem mit Boden gefüllten Zylinder installierte. Die Redoxmessung erfolgte 2 Tage nach dem Einbringen der Elektroden gegen eine gesättigte Kalomelelektrode. Die pH-Messung wurde vermutlich in Suspension durchgeführt. Eine Umrechnung der Redoxwerte auf ein einheitliches pH erfolgte nicht.

In eigenen Untersuchungen wurde die von QUISPTEL entwickelte Methode dahingehend abgewandelt, daß statt der einseitig verschlossenen Hohlzylinder handelsübliche Stechzylinder von 100 cm³ Inhalt Verwendung fanden. Diese wurden nach der Entnahme beiderseitig abgedeckt und im Labor zur Unterbindung der Mikroorganismen-tätigkeit bei +1 - +3° C aufbewahrt. Ca. 2 Stunden vor dem Einbringen der Elektroden wurden die Stechzylinderproben im Exikator unter N₂-Atmosphäre mit O₂-armem Wasser gesättigt. Eine Stunde nach der Installation der Elektroden (eine Platin-¹⁾ und eine Bezugs-elektrode/Zylinder) erfolgte die Ablesung der Potentiale. Anschließend wurde im gleichen Medium mit einer Einstich-Glaselektrode das pH bestimmt. Redoxpotential und pH-Wert der Stechzylinderproben des untersuchten Profils wurden dann zur Ermittlung der Regression E_h/pH gegeneinander aufgetragen.

5.4.2 Fehlerquellen

Beim Ausheben der Profilgrube erfolgt bereits eine gewisse belüftung des zu entnehmenden Bodenmaterials. Bei QUISPTELs

1) Platinierter Glasstab der unter 5.2.1 beschriebenen Konstruktion

Methode besteht ein entscheidender Nachteil darin, daß die in dem einseitig geschlossenen Hohlzylinder befindliche Luft die zu entnehmenden Bodenproben beim Eintreiben des Zylinders in den Boden durchsetzt und dadurch drastische Potentialverschiebungen bewirken kann. Während des zwischen Installation der Elektrode und Messung liegenden Zeitraums von 2 Tagen kann sich bei Böden mit gestörtem Lufthaushalt das Redoxpotential so verändern, daß sich die in situ vorhandenen Redoxverhältnisse nicht mehr rekonstruieren lassen und die bodenkundliche Interpretation der Meßwerte problematisch wird. Die pH-Messung in Suspension kommt als weitere Fehlerquelle hinzu.

Die Aussagefähigkeit der mit QUISPELS Methode gewonnenen Meßdaten ließe sich verbessern, wenn die Redoxmessung nicht erst 2 Tage, sondern schon 30 Min. - 1 Stunde nach der Installation der Elektroden vorgenommen würde, weil die durch die schon bei Probenahme einsetzende Drift ausgelösten Potentialverschiebungen dann noch zu übersehen sind. Die Verwendung eines beidseitig offenen Hohlzylinders, der sofort nach der Probenahme luftdicht verschlossen werden kann, wurde eine weitere Fehlerquelle beseitigen.

In eigenen Untersuchungen mit den beidseitig offenen Stechzylindern wurde zwar das Einpressen von Luft in die Bodenproben vermieden, doch waren die Proben wesentlich kleiner und dadurch bei der Entnahme stärker der Belüftung ausgesetzt. Durch die Sättigung der Proben mit O_2 -armem Wasser war ein guter Kontakt zwischen Elektrode und Meßgut sichergestellt. Die Durchführung der Messung unter N_2 -Atmosphäre wirkte sich nachteilig aus. Zwar war die Gefahr einer Oxydation des zu untersuchenden Bodenmaterials weitgehend ausgeschaltet, doch wurde das Redoxpotential der Proben aufgrund einer O_2 -Verdrängung unterschiedlichen Ausmaßes z.T. so stark verändert, daß die Meßwerte zur Interpretation der im gewachsenen Boden vorliegenden Durchlüftungsverhältnisse kaum noch zu gebrauchen waren.

5.4.3 Anwendungsmöglichkeiten

Im Falle einer Beschränkung der Meßwertinterpretation auf Potentialdifferenzen >100 mV dürften die Einsatzmöglichkeiten der von QUISPEL entwickelten Methode in dem unter 5.1.3 und 5.2.3 beschriebenen Rahmen liegen. Die vorstehend erläuterte Beseitigung einiger Fehlerquellen würde das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten der Methode noch verbreitern.

Die in eigenen Versuchen angewandte Modifikation des von QUISPEL eingeführten Meßverfahrens (Sättigung der Bodenproben mit Wasser und Verdrängung des Luftsauerstoffs) hat sich nicht bewährt.

5.5 Messung in Suspension

5.5.1 Methodenbeschreibung

Aus den bisher veröffentlichten Arbeiten über die Bestimmung des Redoxpotentials von Böden geht hervor, daß weitaus die Mehrzahl der Autoren aufgrund der häufig beobachteten Kontaktschwierigkeiten zwischen Boden und Elektroden die Redoxmessung in Suspension durchführte. Dabei gehen jedoch die Angaben über Art und Weise der Probengewinnung, Boden:Wasser-verhältnis, Schütteldauer, Bauart der verwendeten Platinelektroden und Elektrodenvorbehandlung weit auseinander. Auch über die Zeitspanne zwischen Eintauchen der Elektrode in die Suspension und Meßwertablesung bestehen verschiedene Ansichten. Die meisten Autoren führten die Redoxmessung in Suspension unter N_2 -Atmosphäre aus.

Von den zahlreichen Variationsmöglichkeiten der Redoxpotentialbestimmung in Suspension soll hier lediglich die von JUDEL (1954) entwickelte Methode, die eine Quintessenz aller bis zum Jahre 1954 bekanntgewordenen Verfahren darstellt, näher beschrieben und auf ihre Anwendbarkeit hin überprüft werden.

JUDEL ging so vor, daß er die mit einem Bohrgerät oder durch einen Bodeneinschlag gewonnenen Bodenproben bereits am Ort der Probenahme in N_2 -gefüllte Flaschen einbrachte. Die Aufbewahrung der Proben erfolgte bei $+4^{\circ} C$. Zur Herstellung der Suspension wurden 25 g des zu untersuchenden Bodens mit 50 g dest. Wasser versetzt. Nach der Dispergierung im Schüttelgefäß wurde die Suspension in eine Fritte gegeben und zur Verdrängung des gelösten O_2 15 Min. lang mit einem starken N_2 -Strom durchspült. Anschließend wurden aus dem oberen Drittel der Suspension 10 cm^3 entnommen und in ein Elektrodengefäß überführt, das mit 2 Platinelektroden, 1 Bezugs- und 1 Glaselektrode sowie einem Thermometer und einer Kapillare zur Einleitung von N_2 bestückt war. Der zur Einstellung eines konstanten Potentials erforderliche Zeitaufwand belief sich, wenn die Platinelektroden mit der zu untersuchenden Suspension vorbehandelt waren, auf nur 20 - 50 Minuten. Zur Umrechnung der gewonnenen E_h -Werte auf pH 6 unterstellte JUDEL eine Regression von -75 mV/pH . Die Regression ermittelte er graphisch aus den gegeneinander aufgetragenen in Suspension gemessenen E_h - und pH-Werten.

5.5.2 Fehlerquellen

Der Luftsauerstoff - im gewachsenen Boden ein wesentlicher potentialbildender Faktor - wird aus dem Meßmedium verdrängt. Die Potentialverschiebungen, die auf diese Weise zustande kommen, liegen je nach der O_2 -Spannung, die im gewachsenen Boden zum Zeitpunkt der Probenahme vorhanden war, zwischen 0 und etwa 200 mV. Die genannten Potentialverschiebungen können ohne weiteres das Bestehen auch größerer Unterschiede in der Durchlüftung der Böden verdecken. Dies gilt besonders dann, wenn die sich im gewachsenen Boden im Jahresablauf vollziehenden Änderungen der O_2 -Spannung kurzfristigen Charakter haben.

Zur Interpretation der Meßdaten bleiben jedoch noch die indirekt potentialbildenden Wirkungen des O_2 übrig. Letztere bestehen darin, daß sowohl die Aktivitäten der oxydierten

und der reduzierten Stufe der verschiedenen Redoxpaare als auch das Konzentrationsverhältnis der Redoxsysteme verschoben werden. Da jedoch die Unterschiede im Konzentrationsverhältnis der Redoxsysteme nicht allein von der O_2 -Versorgung des Bodens abhängen, und vor allem kurzfristige Änderungen der O_2 -Spannung nur in sehr begrenztem Umfang wirksam werden, ergeben sich im Hinblick auf die Interpretierbarkeit der Redoxwerte neue Einschränkungen.

Zur Klärung der ungefähren Größenordnung des Einflusses, den die von der jeweiligen O_2 -Spannung des Bodens unabhängigen Unterschiede im Konzentrationsverhältnis der Redoxsysteme auf das Redoxpotential ausüben, wurde folgender Versuch durchgeführt:

In der näheren Umgebung einiger der von JUDEL bereits untersuchten Bodenprofile wurden Bodeneinschläge gemacht und aus verschiedenen Horizonten Proben entnommen. Letztere wurden an der Luft getrocknet, gemörsert und für 4 Monate einem ungehinderten Luftzutritt ausgesetzt. Anschließend wurde der E_h -Wert der Proben nach dem von JUDEL beschriebenen Verfahren bestimmt. Um die Regressionsbestimmung als Fehlerquelle auszuschalten, wurden dann nur die Redoxwerte von Bodenhorizonten mit gleichem oder ähnlichem pH-Wert verglichen (Tab. 9).

Tab. 9. Einfluß der O_2 -unabhängigen Unterschiede im Konzentrationsverhältnis der bodeneigenen Redoxsysteme auf die Höhe des E_h -Wertes

Bodentyp	Horizont- bezeichnng.	Entnahme- tiefe	pH	E_h -Werte 2hParallelen	
schwach pseudover- gleyte Parabraun- erde unter Wald Profil 19	A_{ll}	20	4,0	596	590
	A_1SB_t	60	4,1	627	631
	SB_t	90	4,5	512	604

Eisen-Humus- Podsol unter Heide Profil 16	A_h	10	3,2	552	555
	A_e	20	4,1	515	494
	B_{hs}	40	4,5	492	487

Die Gegenüberstellung der in Tab. 9 für Horizonte gleicher oder ähnlicher Bodenreaktion angegebenen E_h -Werte zeigt, daß die Fehlerbelastung der in Suspension bestimmten Redoxpotentiale bei der Anwendung der Meßwerte zur Deutung von Unterschieden im Lufthaushalt von Böden selbst dann beträchtlich sein kann, wenn die durch Verdrängung des O_2 aus dem Meßmedium bewirkte Potentialverschiebung außer acht gelassen wird.

Zwar wirken sich Unterschiede im Konzentrationsverhältnis der Redoxsysteme auch bei Redoxpotentialmessungen in situ aus, doch wird ihr Einfluß durch die Gegenwart des im Meßmedium vorhandenen O_2 weitgehend kompensiert.

5.5.3 Anwendungsmöglichkeiten

Die Redoxpotentialmessung in Bodensuspension gibt nicht das Redoxpotential des entsprechenden Bodens wieder. Die Meßwerte sind nicht mit den im gewachsenen Boden gewonnenen vergleichbar, da eines der wichtigsten potentialbildenden Agenzien, der Sauerstoff, fehlt. Dennoch lassen sich mit Hilfe des von JUDEL entwickelten Verfahrens in begrenztem Umfang Aussagen über den Lufthaushalt von Böden machen.

Gut eignen dürfte sich das Verfahren zur Klärung der unter 4.4.1 und 4.4.2 angesprochenen bodengenetischen Fragestellungen. Auch geologische Schichtgrenzen müßten sich nachweisen lassen.

6 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Dissertation wurde nahezu das gesamte Gebiet der Redoxpotentialmessung in Böden und Bodensuspensionen bearbeitet. Besondere Schwerpunkte waren: die Zusammenstellung und Charakterisierung der bodeneigenen und der methodisch bedingten potentialbildenden Faktoren, die Feststellung der bisherigen und der unter bestimmten Voraussetzungen möglichen bodenkundlichen Anwendungsgebiete der Redoxpotentialmessung sowie die Zusammenstellung und Beschreibung der wichtigsten Untersuchungsmethoden unter besonderer Berücksichtigung von Fehlerquellen und Anwendungsmöglichkeiten. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Bei der Beschreibung der bodenbedingten Faktoren der Potentialbildung zeigte sich, daß carbonathaltige und grund- oder stauwasserbeeinflusste Bodenhorizonte in der Regel eine geringe Beschwerung aufweisen.
2. Für die Regression E_h/pH wurden Werte von -55 bis -180 mV/pH ermittelt. Dabei stellte sich heraus, daß die Regression vielfach auch innerhalb des Profils nicht einheitlich ist, sondern horizontspezifische Unterschiede zeigt, die bei der Umrechnung der E_h -Werte auf ein einheitliches pH berücksichtigt werden sollten.
3. Bei der Untersuchung des Einflusses der Lagerungsdichte des Bodens auf sein Redoxpotential ergab sich eine positive Korrelation.
4. An 2 Sandproben wurde der Einfluß abnehmenden Wassergehalts auf das Elektrodenpotential überprüft und im Anschluß an einen geringfügigen Potentialanstieg eine deutliche, auf Kontaktstörungen zwischen Elektrode und Meßgut zurückzuführende Potentialabsenkung festgestellt.
5. Unter den methodisch bedingten Einflüssen auf Ausbildung und Höhe des Redoxpotentials fanden die driftauslösenden

Faktoren besondere Beachtung. So wurde an 2 Stechzylinderproben mit unterschiedlicher biologischer Aktivität der Einfluß abnehmender O_2 -Spannung auf die mikroorganismenbedingte Potentialänderung der Proben ermittelt.

6. Bei der Überprüfung verschiedener Verfahren zur Elektrodenvorbehandlung stellt sich heraus, daß eine kurzzeitige Polarisierung der Meßelektrode mit einer Spannung von -2 bzw. -0,8 V nur dann zu reproduzierbaren E_h -Werten führte, wenn die Polarisierung nach Erreichen des Grenzpotentials erfolgte.
7. Bezüglich der zur Einstellung eines konstanten, reproduzierbaren Potentials notwendigen Verweildauer der Elektrode im Meßmedium erwiesen sich bei In-situ-Messungen in normal beschwerten Böden 30 Minuten als ausreichend.
8. Mit E_h -Sonden an verschiedenen Bodentypen durchgeführte vergleichende Untersuchungen des Redoxpotentials stellten die Eignung des E_h -7-Wertes zur Interpretation der Durchlüftungsverhältnisse von Böden unter Beweis. In gut durchlüfteten, ertragreichen Ackerböden lagen die E_h -7-Werte in der Krume zwischen 560 und 660 mV, im darunter liegenden Bodenmaterial bei ca. 650 mV. In Pseudogleyen und Gleyen wurden je nach der O_2 -Versorgung der untersuchten Bodenhorizonte E_h -7-Werte von 180 bis 650 mV gemessen.
9. Auch jahreszeitlich bedingte Schwankungen in der Durchlüftung von Böden ließen sich in gewissem Umfang durch Redoxpotentialbestimmungen kontrollieren. 3 Profile wurden unter dieser Zielsetzung über eine Zeit von 5 Monaten periodisch im Abstand von 14 Tagen durchgemessen.
10. Untersuchungen über Beziehungen zwischen dem Redoxpotential und anderen mit dem Lufthaushalt des Bodens in Zusammenhang stehenden bodenphysikalischen Kennwerten führten zu dem Ergebnis, daß Wassergehaltsangaben in Gewichts-

oder auch Volumenprozenten zur Interpretation der E_h -Werte von Böden wenig geeignet sind. Zwischen Redoxpotential und Luftvolumen war eine positive Korrelation bei manchen Bodentypen nur im Unterboden und in der Regel nur bis zu einem Luftvolumen von ca. 9 % des Gesamtbodenvolumens nachweisbar. Einige der für die nur lockere Beziehung zwischen Redoxpotential und Luftvolumen verantwortlichen Ursachen wurden aufgedeckt.

11. Die Redoxpotentialmessung erwies sich als ein geeigneter Weg zur Überprüfung der Effektivität von Meliorationsmaßnahmen. Bei den diesbezüglich angestellten Untersuchungen wurden die Redoxpotentiale der Profile dreier tiefgpflügter Böden mit den E_h -7-Werten der Profile der Nullparzellen verglichen und Rückschlüsse auf den Lufthaushalt der untersuchten Böden gezogen.
12. Eine Reihe von Fragen über die Eignung der E_h -Messung zur Ermittlung von Rückwirkungen der Bodennutzung, Bearbeitung und Düngung auf den Lufthaushalt von Böden konnte nur hypothetisch beantwortet werden. Die Redoxwerte von 2 Parabraunerde-Profilen verschiedener Nutzung (Wald und Acker) zeigten deutliche Niveauunterschiede.
13. E_h -Messungen eignen sich auch zur Führung des Nachweises, ob eine Pseudovergleyung rezent oder fossil ist. Bei der Potentialbestimmung mit E_h -Sonden lag die Streuung der Parallelen um den Mittelwert in rezent-pseudovergleyten Horizonten selten unter 20, meist aber über 30 mV, während in gut durchlüfteten Böden die Streuung oft <10 mV war. In S_d -Horizonten lagen die E_h -Werte im Vergleich zu den in gut durchlüfteten Böden gemessenen Redoxpotentialen auch in der Trockenphase relativ niedrig.

14. Ergebnisse anderer Autoren über Beziehungen zwischen Redoxpotential und Podsolierung konnten bestätigt werden. Auch zur Beobachtung und Auswertung sich in aufgelandeten Böden vollziehender Oxydationsprozesse dürfte die Redoxmessung anwendbar sein.
15. Eine kritische Überprüfung der bisher in der Literatur angegebenen und der in eigenen Versuchen eingesetzten Untersuchungsmethoden erbrachte das Ergebnis, daß sich E_h -Sonden bei Verwendung des Redoxpotentials als Indikator für die Durchlüftungsverhältnisse von Böden besonders gut eignen.
16. Zur Klärung bodengenetischer Fragen, z.B. auch zum Nachweis geologischer Schichtgrenzen in Bodenprofilen, dürfte das von JUDEL (1954) zur Bestimmung des Redoxpotentials in Bodensuspensionen entwickelte Verfahren die am besten interpretierbaren Resultate erbringen.

Insgesamt haben die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß bei Verwendung geeigneter Methoden die Reserven der bodenkundlichen Anwendung der Redoxpotentialbestimmung noch bei weitem nicht ausgeschöpft sind.

Literaturverzeichnis

1. BAUMANN, H. u. PASCHAI, A.: Die Dränbedürftigkeit und das Redoxpotential. Z. Pflanzenern., Dgg. u. Bodenk. 112, 189 (1966)
2. BEUTELSBACHER, H.: Physikalisch-chemische Beiträge zur Humusforschung. Z. Pflanzenern., Dgg. u. Bodenk. 57, 57 (1952)
3. BLUME, H.-P.: Stauwasserböden, Eugen Ulmer, Stuttgart 1968
4. BOCK, R. u. HERMANN, M.: Z. anorg. allg. Chemie 272, 1/20 (1953), zit. n.W. FOERST
5. BROWN, L.A.: Oxidation reduction potentials in soils. Soil Sci. 37, 65 (1934)
6. CLARK, W.M.: Studies on oxidation-reduction. U.S. Public Health Service. Hygienic Labor Bull. 151, 1 (1928), zit. n. G.-K. JUDEL
7. COPELAND, O.L.: A study of the influence of moisture and compaction on soil oxidation-reduction potentials. Proc. SSSA 21, 269 (1957)
8. COURSIER, J.: Interpretation des mesures potentiométriques au moyen des courbes de polarisation. Anal. Chim. Acta 7, 77 (1952)
9. FOERST, W.: Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie. Bd. 2/1, 3. Aufl., Urban & Schwarzenberg, München - Berlin 1961
10. GELLER, I.A.: Über den Einfluß des Sauerstoffes und anderer Oxydationsmittel auf das Redoxpotential der Gewebe der Zuckerrübe. Ber. Akad. Wiss. UdSSR (N.S.) 81, 251 (1951), zit. n. G.-K. JUDEL
11. HANKUS, A.: Gesundh.-Ing. 86, 81 (1965), zit. n. F. MÖLLER
12. JUDEL, G.-K.: Zur Methodik der Bestimmung des Redoxpotentials in Böden. Diss. Gießen 1954

13. KORDATZKI, W.: Grundlagen der potentiometrischen rH-Messung. Arch. d. Pharmazie 286, 43 (1953)
14. MAYER, J. u. PARRAKOVA, E.: Die Bestimmung des Redoxpotentials in Böden. Pedobiologia 4, 251 (1964)
15. McKEAGUE, J.A.: Relationship of water table and E_h to properties of three clay soils in the Ottawa Valley. Can. J. Soil Sci. 45, 49 (1965)
16. McKENZIE, L.J. u. ERICKSON, A.E.: The use of redoxpotentials in studies of soil genesis. Proc. SSSA 18, 481 (1954)
17. McKENZIE, L.J. et al.: Oxidation-reduction studies on the mechanism of B-horizon formation in Podzols. Proc. SSSA 24, 300 (1960)
18. MICHAELIS, L.: Oxydations-Reduktions-Potentiale. J. Springer, Berlin 1933
19. MÖLLER, F.: Redoxpotential und hygienischer Gütezustand von Siedlungsabfallkomposten. Intern. Arbeitsgemeinschaft f. Müllforschung, Informationsblatt Nr. 32, 227, Zürich 1968
20. OTTOW, J.C.G.: Qualitative und quantitative mikrobiologische Populationsuntersuchungen an unterschiedlich vergleyten Böden unter besonderer Berücksichtigung der Ökologie und Physiologie eisenreduzierender Bakterien. Diss. Gießen 1969
21. POETHKE, W.: Über die Bestimmung des Redoxpotentials. Pharmazeut. Zentralhalle 81, 337 (1941), zit. n. G.-K. JUDEL
22. QUISPTEL, A.: Measurement of the oxidation-reduction potentials of normal and inundated soils. Soil Sci. 63, 265 (1947)
23. SCHEFFER, F. u. SCHACHTSCHABEL, P.: Lehrbuch der Bodenkunde. 6. Auflage, Ferd. Enke, Stuttgart 1966
24. SCHLICHTING, E. u. BLUME, H.-P.: Bodenkundl. Praktikum, Paul Parey, Hamburg u. Berlin 1966
25. VOLK, N.J.: The determination of redox-potentials of soils. J. Armer, Soc. Agron. 31, 344 (1939), zit. n. G.-K. JUDEL

26. WARTENBERG, H.: Über die katalytischen Effekte des Platins und des Goldes in Bodenaufschlammungen und über das Redoxpotential des Bodens. Z. Pflanzenern., Dgg. u. Bodenk. 37, 149 (1935)
27. WILLIS, L.G.: The effect of liming soils on the availability of manganese and iron, J. Amer. Soc. Agron. 24, 716 (1932), zit. n. L.A. BROWN
28. WOURTSAKIS, A.: Der Einfluß des Tieflockerns und Tiefpflügens auf die physikalischen Eigenschaften und den Wasserhaushalt verschiedener Böden Hessens. Diss. Gießen 1971

Lebenslauf

Am 30. Mai 1941 wurde ich als Sohn des Feuerwehrmannes Bernhard Hornemann und seiner Ehefrau Margarete geb. Grzegorz in Lübeck geboren.

Ich besuchte 4 Jahre die Volksschule und 6 Jahre das Gymnasium. Anschließend absolvierte ich eine 2-jährige landwirtschaftliche Lehre, die ich 1961 mit der Gehilfenprüfung abschloß.

Nach 1 1/2 Jahren Gehilfenpraxis im In- und Ausland und 1-jährigem Besuch der Landwirtschaftsschule Speyer führte mich meine weitere Fachausbildung an die Höhere Landbauschule Herford, wo ich im März 1965 die Hochschulreife erhielt.

Im Sommersemester 1965 begann ich an der Justus-Liebig-Universität Giessen mit dem Studium der Landwirtschaft, das ich im März 1969 mit der Diplomprüfung beendete. Seit dieser Zeit bin ich am Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

Dem Direktor des Instituts für Bodenkunde und Bodenerhaltung der Justus-Liebig-Universität Gießen, Herrn Professor Dr. E. Schönhals, danke ich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, die Gewährung der Mittel für die Erstellung der kostspieligen Versuchseinrichtungen und alle sonstige Unterstützung bei der Anfertigung der Dissertation.

Herrn Dr. T. Harrach bin ich für seine Hilfe bei der Auswahl der untersuchten Bodenprofile, die förderlichen Anregungen bei Anlage und Durchführung der Versuche und seine stete Hilfsbereitschaft zu Dank verpflichtet.

Ich danke Herrn Dr. H.-U. Preuß für seinen Rat in methodischen Fragen und die bereitwillige Unterstützung aller experimentellen Vorhaben.

Auch Fräulein E. Wolf und Herrn G. Werner, die mir bei Arbeiten im Labor und im Gelände wertvolle Hilfe leisteten, sei an dieser Stelle gedankt.

Zu Dank verpflichtet weiß ich mich auch Herrn F. Pfuhl und Herrn C. Tsatsaris von der Firma NCR, die an der Entwicklung der für die Versuchsdurchführung benötigten elektronischen Schaltungen wesentlich beteiligt waren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Mitteln im Rahmen des Schwerpunktprogrammes "Konkurrenzvergleich landwirtschaftlicher Standorte" gedankt.

Ein besonderer Dank gilt nicht zuletzt meiner Frau, die durch die Übernahme des größten Teils der Maschinenschreibarbeiten viel zur rechtzeitigen Fertigstellung der Dissertation beigetragen hat.

